Über
neue Nitroso- und Azoverbindungen der Methanreihe

Beiträge
zur Kenntnis der Knallsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

k. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt im Juli 1909 von

Hermann Hess
aus München

München 1909

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Privatdozent Dr. Heinrich Wieland, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich bei ihrer Ausführung in freundlichster Weise mit Rat und Tat unterstützte, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

C. H. Beck'sche Buchdruckerei in Nördlingen

MEINER LIEBEN MUTTER

UND

DEM ANDENKEN MEINES TEUREN VATERS!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0067

Inhalt

Seite

Einleitung 1

I. Teil.

Formoxyamidoxim, Methylnitrosolsäure, Methylazaurolsäure . 5

1. Über die Darstellung des Formoxyamidoxims 11
2. Die Methylnitrosolsäure 16
3. Die weiteren Umsetzungsprodukte des Formoxyamidoxims . . 27
4. Über die Azohydrolyse 34

II. Teil.

Über die Knallsäure 41

1. Neue Bildungsweisen 41
2. Die Polymerisation der Knallsäure 44
3. Die freie Knallsäure 47
4. Die Konstitution der Metafulminursäure und der Mechanismus der Polymerisation der Knallsäure 50
5. Formylchloridoxim und Hydroxylamin 60

Experimenteller Teil.

I. Über Methylnitrosolsäure und verwandte Verbindungen . . . 65

Chlorisonitrosoessigester und Hydroxylamin 65
Chlorisonitroso-acetophenon und Hydroxylamin 76
Chlorisonitroso-aceton und Hydroxylamin 78
Formoxyamidoxim 81
Methylnitrosolsäure 86
Methyl-oxyazaurolsäure 95
Hydrazoformoxim 104
Methyl-azaurolsäure 106
Isonitroso-dihydro-oxtriazin 110
Phenylhydrazo- und Phenylazoformaldoxim 114
Formoximhydrazocarbonamid 117
Formoxim-azocarbonamid 119

Seite

II. Über die Knallsäure 121

Knallsäure aus Formamidoxim 121
Über die freie Knallsäure 123
Über die Metafulminursäure 125
Formylchloridoxim und Hydroxylamin 136
Isonitroso-malonhydroxamsäure-amidoxim 136
Amido-isonitroso-isoxazolon 142
Isonitroso-malonsäure-amidoxim 145

Einleitung.

Beim Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromcyan, welche zu dem noch unbekannten β-Cyanhydroxylamin N⋮C—NHOH hätte führen sollen, stieß Heinrich Wieland[1] vor fünf Jahren auf eine merkwürdige, smaragdgrüne, zersetzliche Säure von der Zusammensetzung $CN_3O_2H_3$, deren beständige Salze unter gewissen Bedingungen aus dem Reaktionsgemisch durch Alkalien hervorgingen. Im folgenden Jahre[2] gelang es, den komplizierten Reaktionsverlauf aufzuklären; es zeigte sich, daß die neue Verbindung aus dem Dioxyguanidin

$$C\begin{cases} -NH_2 \\ =NOH \\ -NHOH, \end{cases}$$

— entstanden durch Einwirkung von zwei Molekülen Hydroxylamin auf Bromcyan — hervorgegangen ist, und daß sie die Konstitution des

Nitrosoformamidoxims $ON-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}=NOH$ besitzt.

Damit war der Typus einer neuen Klasse von Verbindungen geschaffen, welche ihr Entdecker wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit den Nitrolsäuren

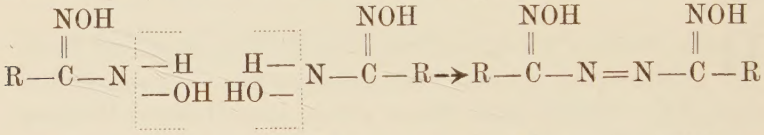
$$R-C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NO \end{cases} \qquad R-C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NO_2 \end{cases}$$

als Nitrosolsäuren bezeichnete.

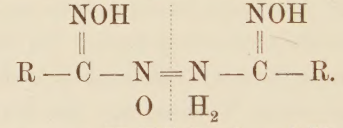
Durch Übertragung der Reaktion auf das, dem Dioxyguanidin analog gebaute Acet-oxyamidoxim $CH_3-C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NHOH \end{cases}$ fand Wieland[3] die bei ersterem gewonnenen Anschauungen

[1] B. 37. 1537. [2] B. 38. 1445. [3] A. 353. 74.

über die Bildung der Nitrosolsäure vollauf bestätigt; gleichzeitig wurde der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt: unter dem Einfluß von Hydroxylionen vereinigen sich zwei Moleküle des Hydroxylaminkörpers unter Wasserabspaltung zu einem unbeständigen, nicht isolierbaren Azokörper

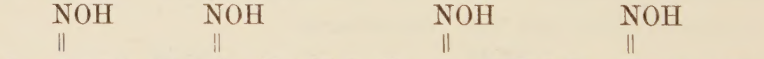


der unter geeigneten Bedingungen sofort unter Bildung einer Nitroso- und Amidogruppe hydrolytisch gespalten wird



Inzwischen war es H. Wieland und H. Bauer[1] gelungen, auch einen aromatischen Vertreter der neuen Körperklasse, die außerordentlich unbeständige Benznitrosolsäure $C_6H_5—C\begin{matrix}NOH\\NO\end{matrix}$ in Form ihrer Salze zu isolieren.

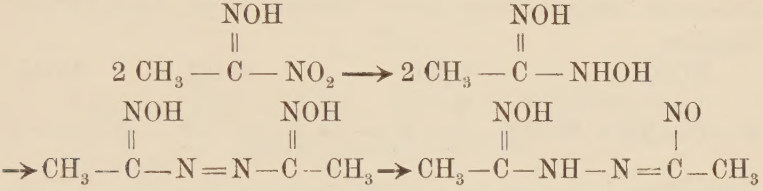
Zu der Annahme eines primär gebildeten Azokörpers führt außer der vorübergehenden starken Färbung und der für aliphatische Azokörper charakteristischen Zersetzung mit starkem Alkali, die unter Entwicklung von elementarem Stickstoff verläuft



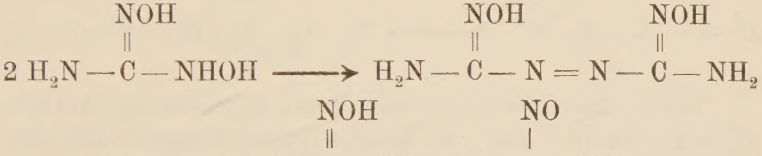
hauptsächlich eine Umwandlung, welche derselbe, ebenfalls in alkalischer Lösung, bei starker Kühlung erleidet und die unter Beibehaltung des Doppelmoleküls zu dem beständigeren System eines Nitrosohydrazons führt:

[1] B. 39. 1479.

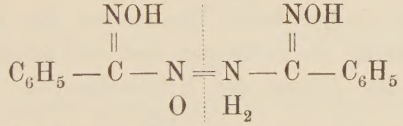
Diese stabilen Isomeren wurden als identisch erkannt mit den sogenannten Azaurolsäuren, Verbindungen, die bereits im Jahre 1882 V. Meyer[1] bei der Reduktion der Nitrolsäuren in alkalischer Lösung erhalten hatte. Wieland[2] konnte zeigen, daß auch hier in der ersten Phase der Reduktion das Oxyamidoxim entsteht, das dann weiter der skizzierten Alkaliwirkung verfällt:



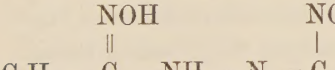
In analoger Weise erhielten Wieland und Bauer,[3] vom Dioxyguanidin ausgehend, die entsprechende Amidoazaurolsäure



während in der aromatischen Reihe die hydrolytische Spaltung des Azokörpers



unter den verschiedensten Bedingungen so rasch verläuft, daß eine Umlagerung in die Benz-azaurolsäure



nicht beobachtet wurde.

Damit ist die bunte Reihe von Umwandlungen, welche die Oxyamidoxime in alkalischer Lösung erfahren, noch nicht erschöpft. Sowohl beim Dioxyguanidin, wie beim Acetoxyamid-

[1] A. 214. 328. [2] A. 353. 65. ff. [3] B. 40. 1682.

oxim entstand unter gewissen Bedingungen neben der Azaurolsäure ein um ein Sauerstoffatom reicherer Körper, der sich

$$R-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-N(OH)-N=\overset{\overset{NO}{|}}{C}-R$$

als Oxyazaurolsäure erwies und dessen Entstehung sich in der Weise erklären ließ, daß durch Azohydrolyse entstandene Nitrosolsäure mit unverändertem Oxyamidoxim unter Bildung eines Azoxykörpers reagiert,

$$R-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-NO + HOHN-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-R \longrightarrow R-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-N(O)-N-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-R$$

der in alkalischer Lösung ebenso, wie der Azokörper, in die Nitrosohydrazonform umgelagert wird

$$R-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-N(O)-N-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-R \longrightarrow R-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-N(OH)-N=\overset{\overset{NO}{|}}{C}-R$$

Diese Bildungsweise konnte durch Synthese der Aethyloxyazaurolsäure[1] und der Amidooxyazaurolsäure[2] aus den entsprechenden Hydroxylamin- und Nitrosokörpern bewiesen werden.

Vorliegende Arbeit wurde nun in der Absicht unternommen, die soeben kurz aufgeführten Reaktionen der Oxyamidoxime in der Methanreihe zu verfolgen und vor allem den einfachsten Vertreter der Klasse der Nitrosolsäuren,

$$H-\overset{\overset{ON}{|}}{C}=NOH$$

die Methylnitrosolsäure zu gewinnen.

Sie interessierte zunächst als erstes und einfachstes Glied der Gruppe und dann namentlich wegen ihrer nahen Beziehungen zum Dioxim des Kohlendioxyds $HON=C=NOH$.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang ihre Gewinnung, sowie die der gesuchten zugehörigen Methanabkömmlinge. —

[1] A. 353. 80. [2] Diss. v. H. Bauer, München 1907. S. 15.

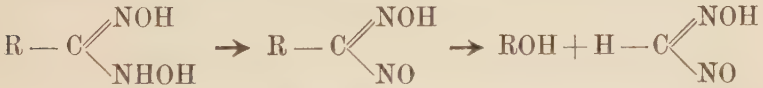
Die Untersuchung führte schon zu Beginn ins angrenzende Gebiet der Knallsäure, für die einige neue Bildungsweisen gefunden wurden. Namentlich aber war es das bisher ungelöste Problem ihrer Polymerisation, dem der spätere Verlauf der Arbeit eine wesentliche Aufklärung brachte. Die Ergebnisse von dieser Seite der Untersuchung sind im II. Teil gesondert behandelt.

I. Teil.

Formoxyamidoxim, Methylnitrosolsäure, Methylazaurolsäure.

Außer dem direkten Weg über das noch unbekannte, und, wie zu vermuten war, schwer erhältliche Form-oxyamidoxim

war zur Darstellung der Methylnitrosolsäure theoretisch die Möglichkeit gegeben, von acylsubstituierten Oxyamidoximen ausgehend, die entsprechenden Nitrosolsäuren darzustellen und aus letzteren durch Verseifung mit Alkalien den Säurerest abzuspalten:



Da eine solche Reaktionsweise bei der Beständigkeit der bisher bekannten Nitrosolsäuren gegen Alkalien Aussicht auf Erfolg versprach, wurden zuerst Versuche in dieser Richtung unternommen und zwar an Körpern, welche die leicht abspaltbare Carbäthoxyl-, Benzoyl- oder Acetylgruppe enthielten.

Zu den Untersuchungen in der Essigesterreihe bot der längst bekannte Chlor-isonitroso-essigester, welcher nach dem eleganten Verfahren von M. Jovitschitsch[1] aus Acetessigester,

[1] B. 39. 786.

Natriumnitrit, Salpetersäure und Salzsäure über die Zwischenstufen:

$$C_2H_5OOC-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{NO_2H} C_2H_5OOC-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-CO-CH_3$$

$$\xrightarrow{NO_3H} C_2H_5OOC-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-NO_2 \xrightarrow{HCl} C_2H_5OOC-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-Cl$$

in glatter Reaktion entsteht, ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial.

Die Umsetzung mit freiem Hydroxylamin in Aetherlösung, welche H. Ley[1] zur Darstellung des Benzoxyamidoxims $C_6H_5-C(NOH)(NHOH)$ aus Benzhydroxamsäurechlorid $C_6H_5-C(NOH)Cl$ zum erstenmal anwandte, führte auch vom Chlorisonitroso-essigester oder Oxalester-hydroxamsäurechlorid nach der Gleichung:

$$C_2H_5OOC-C(NOH)Cl + 2\,NH_2OH = C_2H_5OOC-C(NOH)(NHOH) + NH_2OH\,.\,HCl$$

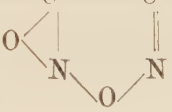
zu dem erwarteten Oxalester-oxyamidoxim.

Die Isolierung dieses Körpers bot anfangs einige Schwierigkeit, da er beim Eindampfen seiner Lösungen unter vermindertem Druck außerordentlich leicht Hydroxylamin abspaltet:

$$C_2H_5OOC-C(NOH)(NHOH) \longrightarrow NH_2OH + C_2H_5OOC-\overset{\overset{O}{/\backslash}}{C}=N$$

(Oxalesternitriloxyd)

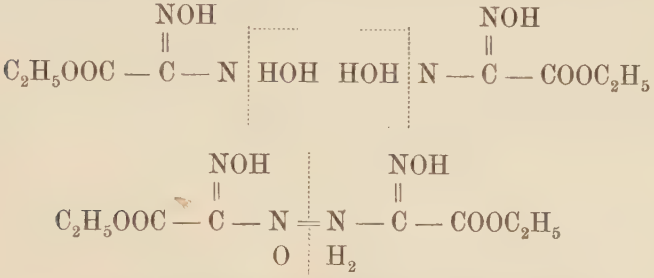
wobei das Nitriloxyd in Form seines Polymerisationsproduktes,[2] des Furoxandicarbonesters



erhalten wird.

[1] B. 31. 2127. [2] H. Wieland B. 40. 1675.

Der einmal in kristallisierter Form isolierte Körper ist dagegen verhältnismäßig beständig und zeigt das charakteristische Verhalten der bisher bekannten Oxyamidoxime gegen Alkalien. Die Einwirkung von Ammoniak in wäßriger Lösung verläuft in der Hauptsache nach dem Schema:

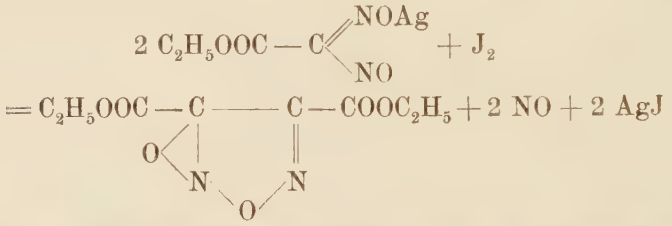


und es konnten beide Spaltstücke des intermediären Azokörpers, das Oxalesteramidoxim $C_2H_5OOC-C(=NOH)-NH_2$, wie die Essigesternitrosolsäure $C_2H_5OOC-C(=NOH)-NO$, letztere in Form ihres Silbersalzes daraus isoliert werden. Jedoch bilden sich stets nebenher auch dimolekulare Reaktionsprodukte des Oxyamidoxims, nämlich Oxyazaurolsäure und vielleicht auch Azaurolsäure, deren Silbersalze zusammen mit dem der Nitrosolsäure ausfallen, so daß die Darstellung von reinem Silbersalz nicht gelang. Die Oxyazaurolsäure wurde neben der Nitrosolsäure in dem ätherischen Extrakt der freien Säuren gefunden und konnte als Ammonsalz isoliert werden. Auch ein blaues kristallisiertes Kaliumsalz der Essigesternitrosolsäure wurde nach der von H. Wieland bei der Aethylnitrosolsäure angewandten Methode[1] in äußerst geringer Menge gewonnen, jedoch ließ sich bei der großen Veränderlichkeit desselben eine einigermaßen ergiebige Darstellungsmethode bisher nicht ausarbeiten.

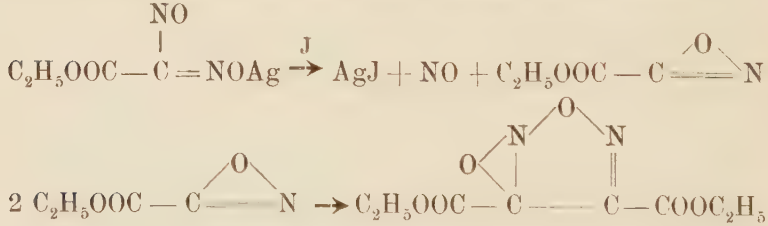
---

[1] A. 353. 93.

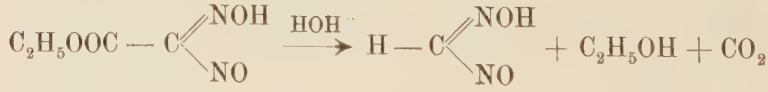
Wenn es aus den angeführten Gründen auch nicht gelang, die Salze der Essigesternitrosolsäure in reiner Form zu erhalten, so konnte doch mit Sicherheit gezeigt werden, daß die in der Einleitung besprochenen, eigentümlichen Oxyamidoximreaktionen auch in der Reihe des Essigesters in vollkommen normaler Weise verlaufen. Daß das erwähnte Silbersalz wirklich der Essigesternitrosolsäure angehört, zeigte seine Umsetzung mit Jod, welche unter Abspaltung von Stickoxyd den Furoxandicarbonsäureester entstehen läßt:



Diese merkwürdige Reaktion, die schon von Wieland und Bauer[1] beim Silbersalz der Benznitrosolsäure beobachtet worden ist, geht jedenfalls in der Weise vor sich, daß zuerst das Silber vom Jod weggenommen, eine NO-Gruppe als Stickoxyd abgespalten und so das Nitriloxyd gebildet wird. Zwei Moleküle davon vereinigen sich dann spontan zum Furoxan:



Die für das Ziel der Arbeit wichtigste Reaktion der Essigesternitrosolsäure, nämlich die Abspaltung der Carboxäthylgruppe



[1] B. 39. 1483.

läßt sich nicht ohne gleichzeitigem Austritt der Nitrosogruppe erzwingen. Barytwasser, das für diesen Zweck am geeignetsten schien, entfärbt die dunkelgrüne Lösung des nitrosolsauren Salzes schon in der Kälte fast vollständig unter Abscheidung eines gelben Niederschlages; derselbe enthält viel Carbonat, während in der alkalischen Flüssigkeit reichliche Mengen salpetrige Säure und Blausäure nachzuweisen sind. Dieser Befund scheint darauf hinzudeuten, daß die Einwirkung des Baryts, wenigstens teilweise, unter vollständiger Zertrümmerung des Moleküls vor sich geht:

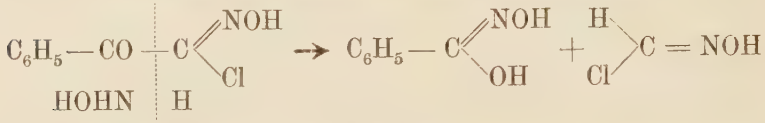
$$C_2H_5OOC-C\begin{matrix}=NOH\\ -NO\end{matrix} \xrightarrow{HOH} C_2H_5OH + CO_2 + CNH + NO_2H$$

Bei der in vielen Fällen leichter erfolgenden Abspaltung der Benzoylgruppe gegenüber dem Rest der Kohlensäure wurden die Versuche auf das von Claisen[1] entdeckte Chlorisonitroso-acetophenon $C_6H_5-CO-C\begin{matrix}=NOH\\ -Cl\end{matrix}$ ausgedehnt, von dem sich erwarten ließ, daß es mit Hydroxylamin in das entsprechende Oxyamidoxim $C_6H_5-CO-C\begin{matrix}=NOH\\ -NHOH\end{matrix}$ übergehen werde. Die Reaktion von hier aus sollte wie oben beim Essigester erfolgen.

Die Versuche scheiterten jedoch bereits an der Darstellung des Oxyamidoxims. Die Einwirkung des freien Hydroxylamins verläuft hier nicht, wie beim Benzhydroxamsäurechlorid $C_6H_5-C\begin{matrix}=NOH\\ -Cl\end{matrix}$ und beim Acethydroxamsäurechlorid $CH_3-C\begin{matrix}=NOH\\ -Cl\end{matrix}$ unter Austausch des Chlors gegen den Hydroxylaminrest, sondern es scheint gleichzeitig die Carbonylgruppe unter Oximbildung mit dem Hydroxylamin zu re-

[1] Claisen u. Manasse A. 274. 97.

agieren, worauf in erster Linie der Befund von Benzhydroxamsäure in dem Reaktionsgemisch deutet. Über das Schicksal des nebenher entstehenden Formylchloridoxims



das sich zwar stets durch den entfernt an Blausäure erinnernden Geruch zu erkennen gab, aber nicht in Knallsilber überführen ließ, konnte kein Aufschluß erlangt werden; jedenfalls verwandelt es sich unter dem Einfluß des Hydroxylamins in die im zweiten Teil[1] beschriebenen Polymerisationsprodukte der Knallsäure.

Die oben ausgesprochene Vermutung, daß beim Chlorisonitroso-acetophenon auch die Carbonylgruppe einen Angriffspunkt für das freie Hydroxylamin bilde, konnte bei dem analog gebauten Chlorisonitrosoaceton $CH_3 - CO - C(NOH)Cl$ mit Sicherheit erwiesen werden durch die Isolierung des als Zwischenprodukt auftretenden Chlormethylglyoxims[1] $CH_3 - C(:NOH) - C(NOH)Cl$. Auffallenderweise besitzt also hier die Carbonylgruppe dem Hydroxylamin gegenüber ein höheres Reaktionspotential, als das Chloratom. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird freilich auch das Chlor herausgenommen, doch entstanden weder bei der Benzoylverbindung, noch hier die erwarteten Oxyamidoxime, die an ihren charakteristischen Umsetzungen leicht zu erkennen gewesen wären. Dagegen zeigten sich auch beim Chlorisonitrosoaceton die gleichen Erscheinungen, welche auf die Abspaltung von Knallsäure hindeuten. Diese Neigung zum Zerfall nach dieser Richtung wird illustriert durch die Beobachtung, daß Chlorisonitrosoaceton in salpetersaurer Lösung zum Teil in Essigsäure, Salzsäure

[1] S. 41 ff. [2] Sandmeyer B. 20. 641.

und Knallsäure zerlegt werden kann; letztere wurde, wie üblich, durch ihr Silbersalz festgehalten.

$$CH_3-CO-C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix} \xrightarrow{HOH} CH_3-COOH+HCl+C=NOH$$

Daß trotz des anormalen Verhaltens gegen Hydroxylamin die erwähnten Hydroxamsäurechloride diese Konstitution besitzen, ließ sich durch Umsetzung des Chorisonitrosoacetophenons mit Anilin nachweisen, die glatt zum Benzoylformanilidoxim $C_6H_5-CO-C(=NOH)-NHC_6H_5$ führte.

Über die Darstellung des Formoxyamidoxims.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf das einfachste Hydroxamsäurechlorid, das von Scholl[1] und Nef[2] entdeckte Formylchloridoxim $H-C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix}$, hätte nach der von Ley[3] aufgefundenen Bildungsweise der Oxyamidoxime nach der Gleichung

$$H-C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix} + 2\ NH_2OH = H.C\begin{matrix}NOH\\NHOH\end{matrix} + NH_2OH.HCl$$

zum Formoxyamidoxim führen sollen. Die Versuche ergaben bald, daß ein Ersatz des Chlors durch den Hydroxylaminrest nicht zu erreichen ist, sondern daß die Base lediglich Salzsäure abspaltet, während die frei werdende Knallsäure keine Neigung zeigt, Hydroxylamin zu addieren

$$NH_2OH + :C=NOH \longrightarrow \begin{matrix}H\\HOHN\end{matrix}\!\!>C=NOH$$

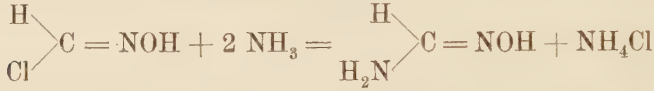
sondern sich polymerisiert. Bei dem außerordentlich leichten

[1] B. 27. 2819. [2] A. 280. 307.

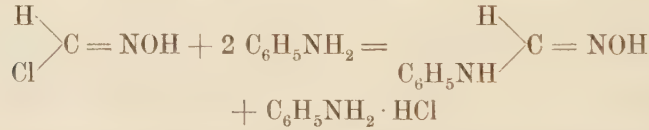
[3] Versuche zur Darstellung von Formoxyamidoxim hat H. Ley (B. 31. 2126) angekündigt ohne seither über die Resultate derselben berichtet zu haben.

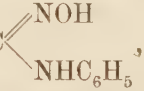
Zerfall des Formylchloridoxims in seine Komponenten, Salzsäure und Knallsäure,

welcher beispielsweise schon durch Silbernitrat[1] in der Kälte bewirkt wird unter Entstehung von Chlorsilber und Knallsilber, war dieses Resultat an sich nicht befremdend, besonders da ja auch Nef[2] mit dem gleichen Mißerfolg den Ersatz des Chlors durch die Amidogruppe mittels Ammoniak versuchte



andererseits gelang es freilich dem genannten Forscher bei Anwendung von Anilin, anstatt Ammoniak einen Austausch des Chlors gegen den basischen Rest zu erzielen



und durch die Isolierung und Charakterisierung des Phenylisuretins[3]  , durch Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt, den letzten gewichtigen Beweis für die Konstitution des Formylchloridoxims als Formhydroxamsäurechlorid beizubringen.[4]

Die Ergebnisse der Untersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Formylchloridoxim, welche einen inter-

[1] Nef, A. 280. 310. [2] loc. cit. 321. [3] loc. cit. 319.

[4] Das grundverschiedene Verhalten von Ammoniak-Hydroxylamin einerseits und Anilin andrerseits gegen Formylchloridoxim gibt ein sehr anschauliches Bild von der Natur einer Jonenreaktion; die beiden stärkeren zum Teil dissoziierten Basen zeigen lediglich die Wirkung von Hydroxylionen, wie die anderen Alkalien, während Anilin als Complex reagiert.

essanten Einblick in den Mechanismus der Polymerisation der Knallsäure gewährten, sind im II. Teil der Arbeit behandelt.

Infolge dieser Mißerfolge war die Hoffnung, auf einem der bisher bekannten Wege zum Formoxyamidoxim, und damit zur Methylnitrosolsäure, zu gelangen, auf ein Minimum herabgesunken. Es war noch daran zu denken, die dem Formylchloridoxim analogen Verbindungen der Knallsäure mit Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, das Formylbromidoxim $\begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C=NOH$ und Formyljodidoxim $\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\!\!>\!C=NOH$ von F. C. Palazzo,[1] welche nach der Beschreibung ihres Entdeckers eine geringere Neigung zur Dissoziation in Carbyloxim und Halogenwasserstoff besitzen, auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen.

Vielleicht auch wäre eine Umsetzung des Formimidoäthers mit Hydroxylamin nach dem Schema

$$H-C\begin{matrix}=NH \\ -OC_2H_5\end{matrix}\cdot HCl + 2\,NH_2OH = H-C\begin{matrix}=NOH \\ -NHOH\end{matrix} + NH_4Cl + C_2H_5OH$$

zu erreichen gewesen, da es Schröter und Peschkes[2] auf diesem Wege gelungen ist, durch Anwendung von α-substituierten Hydroxylaminen zu Aethern des Formoxyamidoxims zu gelangen, zum Beispiel zum Dibenzyläther n. d. Gl.:

$$H-C\begin{matrix}=NH \\ -OC_2H_5\end{matrix}\cdot HCl + 2\,H_2N-O-CH_2C_6H_5 = H-C\begin{matrix}=NOCH_2C_6H_5 \\ -NHOCH_2C_6H_5\end{matrix} + NH_4Cl + C_2H_5OH$$

Indessen führte vor Inangriffnahme dieser nicht allzu aussichtsreichen Möglichkeiten das Studium einer Reaktion zum Ziel, die schon von Nef in nuce angegeben worden ist.

[1] Atti R. Accad. Lincei 1907 (1) 548. [2] B. 33. 1975.

Beim Erwärmen von Isuretin $H - C\begin{cases} NOH \\ NH_2 \end{cases}$ mit salzsaurem Hydroxylamin beobachtete Nef,[1] daß sehr rasch Umsetzung eintritt unter Abscheidung von Salmiak. Den Inhalt der Lösung, der sich nicht isolieren ließ, hält er ohne experimentelle Belege für Formoxyamidoxim („Oxyisuretin") lediglich aus dem Verhalten der Lösung beim Eindampfen: „Versucht man, den Alkohol abzudestillieren, so beobachtet man weiße Wolken, die lebhaft verpuffen und einen starken, blausäureähnlichen Geruch besitzen. Verdunstet man die Lösung über Schwefelsäure im Vakuum, so tritt, nachdem der Alkohol größtenteils entfernt ist, Gelbfärbung ein, und nach einiger Zeit zersetzt sich der Rückstand spontan unter lebhafter Verpuffung und kolossaler Wärmeentwicklung." Nef findet dieses Verhalten in vollkommener Übereinstimmung mit dem für einen Körper $HON = C\begin{cases} H \\ NHOH \end{cases}$ vorauszusehenden, da sich nach seiner Meinung die Oxime von Ameisensäurederivaten $HON = C\begin{cases} H \\ R \end{cases}$ ganz allgemein mit größter Leichtigkeit nach dem Schema:

$$HON = C\begin{cases} H \\ R \end{cases} \longrightarrow HON = C : + HR$$

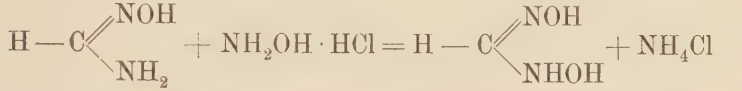
spalten sollen, so daß nach Nef der spontane Zerfall des „Oxyisuretins" in Parallele zu setzen wäre mit dem, schon in Aetherlösung vor sich gehenden Zerfall seines hypothetischen Formylsulfatoxims[2]

$$HON = C\begin{cases} H \\ SO_3H \end{cases} \longrightarrow HON = C : + H_2SO_4$$

und mit der Bildung von Isonitril aus Phenylisuretin, welche sich nach der Nefschen Formulierung folgendermaßen vollzieht:

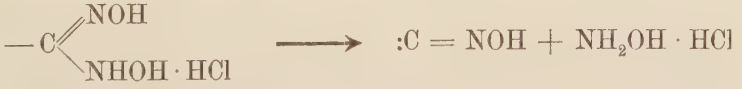
[1] A. 280. 338. [2] A. 280. 316.

Die Untersuchung des Reaktionsgemisches zwischen salzsaurem Hydroxylamin und Isuretin ergab nun sofort mit aller Sicherheit, daß tatsächlich das Formoxyamidoxim darin enthalten war, entstanden nach der Gleichung:



Wenn es auch wegen seiner außerordentlichen Zersetzlichkeit, welche in vollkommener Übereinstimmung mit den Angaben Nefs gefunden wurde, nicht gelang, dasselbe zu isolieren, so fanden sich doch in der Lösung alle jene Reaktionen mit voller Deutlichkeit, welche die bisher bekannten Oxyamidoxime scharf charakterisieren und mit deren Hilfe es möglich war, die experimentelle Absicht der Arbeit, die Darstellung der durch Alkaliwirkung entstehenden Produkte zu realisieren.

Trotz sehr zahlreicher Versuche konnte das Formoxyamidoxim aus seinen Lösungen — es wurden zur Umsetzung von Formamidoxim („Isuretin") mit salzsaurem Hydroxylamin verschiedene Lösungsmittel verwendet — nicht in freiem Zustand isoliert werden; es fand auch bei Einhaltung der subtilsten Bedingungen äußerst leicht Zersetzung statt, und zwar wahrscheinlich in Hydroxylamin und Knallsäure. Auch das Chlorhydrat, das in anderen Fällen eine gute Isolierung auch zersetzlicher Oxyamidoxime gestattete, ist hier schon in Lösung sehr unbeständig, es zerfällt in Knallsäure und Hydroxylaminchlorhydrat:

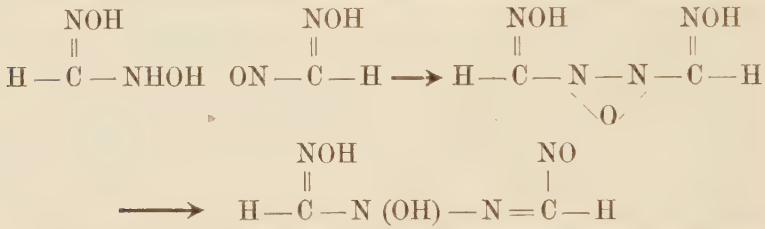


Das Auftreten der Knallsäure konnte hier durch das Silbersalz bewiesen werden.

Auch Versuche, das Formoxyamidoxim in Form eines kristallisierten Derivates zu fassen, gaben anfangs kein gün-

stiges Resultat; es konnte weder ein Benzoylderivat, noch ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd erhalten werden; im letzteren Fall trat nur Benzaldoxim in Erscheinung, es war also Hydroxylamin abgespalten worden, ähnlich, wie dies Wieland und Bauer beim Dioxyguanidin[1] beobachtet haben.

Schließlich gelang es, nachdem die Methylnitrosolsäure in Form ihres Kaliumsalzes isoliert und ihre Konstitution festgelegt war, diese mit dem Formoxyamidoxim zu der weiter unten[2] beschriebenen Methyloxyazaurolsäure zu kondensieren

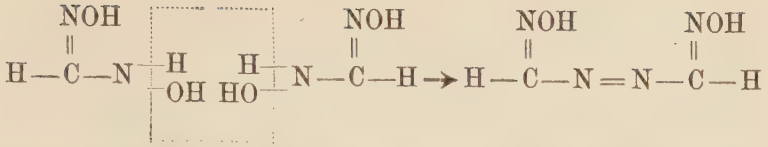


iene Reaktion, welche schon beim Dioxyguanidin und beim Acetoxyamidoxim zur Synthese der entsprechenden Oxyazaurolsäuren verwendet wurde.

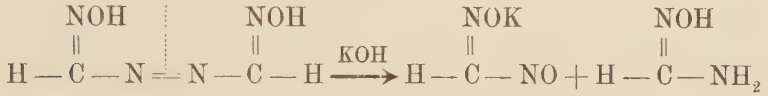
Methylnitrosolsäure.

Mit der Auffindung einer Darstellungsweise für das Formoxyamidoxim war nun auch der Weg für die Gewinnung der Methylnitrosolsäure geebnet, vorausgesetzt, daß eine Verbindung von der Konstitution eines Nitrosoformoxims überhaupt existenzfähig war. Die Farbenerscheinungen, welche Alkalien in der Lösung des Formoxyamidoxims hervorriefen, waren ganz die gleichen, welche H. Wieland bei den bisher untersuchten Oxyamidoximen wahrgenommen hat. So bewirkt alkoholisches Kali, zu einer alkoholischen Lösung des Oxyamidoxims zugetropft, im ersten Moment eine intensivrote Färbung, welche, wie H. Wieland gezeigt hat, auf die Bildung eines Azokörpers

[1] B. 38, 1450. [2] S. 30 u. 33.



zurückzuführen ist. Dieselbe geht sofort, unter bedeutender Wärmeentwicklung in ein dunkles Braungrün (wohl eine Mischfarbe von Blau und Rotbraun) über, was auf die Bildung des nitrosolsauren Salzes



schließen ließ, während das andere Spaltungsprodukt, das Formamidoxim, unter heftiger Ammoniakentwicklung zerstört wird. Nach vielen fruchtlosen Bemühungen gelang es denn auch, das schön kristallisierende, dunkelblaue Kaliumsalz der Methylnitrosolsäure zu isolieren. Dieses Salz sowohl, wie auch die allerdings nur kurze Zeit in Aetherlösung beständige freie Säure, welche sich durch ihre smaragdgrüne Farbe als echter Nitrosokörper zu erkennen gibt, besitzen die größte Ähnlichkeit mit der von H. Wieland eingehend studierten Aethylnitrosolsäure $CH_3-C(NOH)(NO)$, so daß ohne allen Zweifel der Methylnitrosolsäure die entsprechende Formel $H-C(NOH)(NO)$ zukommt. Bezüglich ihrer Beständigkeit steht die neue Nitrosolsäure zwischen der äußerst zersetzlichen Benznitrosolsäure und der Aethylnitrosolsäure.

In der Chemie der Nitrosokörper brachten die Arbeiten V. Meyers, denen zufolge eine ganze Reihe sogenannter Nitrosoverbindungen, wie Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosooxindol, die Nitrosoketone und Nitrosophenole u. a. als Isonitrosokörper aufzufassen sind, einen tiefgreifenden Umschwung hervor. Seine zahlreichen vergeblichen Versuche zur Darstellung aliphatischer Nitrosoverbindungen brachten ihn schließ-

lich zu der Überzeugung, daß „in der Natur eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd am Kohlenstoff gebunden enthielten,“ bestehe,[1] ja er bezweifelte sogar, ob es überhaupt wahre Nitrosoverbindungen gibt. Mehrere Jahre darauf beseitigte A. v. Baeyer[2] diese Zweifel, nachdem es ihm gelungen war, durch Anlagerung von Nitrosochlorid an Terpene, unzweifelhaft echte Nitrosokörper darzustellen. Damit, sowie durch die späteren Untersuchungen von Scholl, Bamberger, Piloty u. a. wurde auch die ursprüngliche Nitrosoformel der Pseudonitrole wieder hergestellt, und die Existenzfähigkeit wahrer Nitrosoverbindungen wurde auch sonst durch eine Reihe von Arbeiten erwiesen.

Die Kenntnis dieser Körper blieb aber noch lange Zeit auf die sog. tertiären Nitrosoverbindungen $\begin{matrix} R \diagdown \\ R - C - NO \\ R \diagup \end{matrix}$ beschränkt, bei denen eine Umlagerung in die Isonitrosoform strukturell nicht möglich war und es galt als feststehende Tatsache, daß in allen den Fällen, in welchen die sekundäre Nitrosogruppe $= C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown NO \end{matrix}$ zu erwarten wäre, sich die stabile Isonitrosoverbindung $= C = NOH$ bilde.

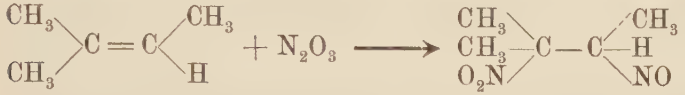
Erst vor wenigen Jahren gelang es O. Piloty, eine aliphatische Nitrosoverbindung zu isolieren, in welcher die Nitrosogruppe an einem sekundär gebundenen Kohlenstoffatom haftet, indem er zeigte, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldoxim zuerst eine labile Verbindung entsteht, die sich durch ihre Eigenschaften als wahrer Nitrosokörper zu erkennen gibt und die mit großer Leichtigkeit in Chlorisonitrosoäthan übergeht:[3]

$$CH_3 - C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown H \end{matrix} \longrightarrow CH_3 - C \begin{matrix} \diagup NO \\ - H \\ \diagdown Cl \end{matrix} \longrightarrow CH_3 - C \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown Cl \end{matrix}$$

[1] B. 21. 1293. [2] B. 27. 445.

[3] Piloty u. Steinbock B. 35. 3113. Vgl. B. 35. 3729. Anm. 1.

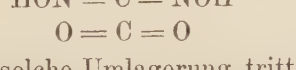
Fast gleichzeitig erhielt J. Schmidt auf einem anderen Wege sekundäre Nitrosoverbindungen, als deren ersten Vertreter er das Trimethyl-äthylen-nitrosit[1] beschrieb, welches durch Anlagerung von N_2O_3 an Trimethyl-äthylen entsteht:



Diese und eine Reihe ähnlicher von Schmidt und seinen Schülern dargestellter Verbindungen erleiden alle beim Stehen langsam, in alkalischer Lösung sofort, eine Umlagerung in die salzbildende Isonitrosoform.

Von diesen Gesichtspunkten aus bietet nun die Methylnitrosolsäure, welche sich als ein neuer Typ sekundärer Nitrosoverbindungen den bisher bekannten Körpern dieser Art anreiht, ganz besonderes Interesse. Enthält sie doch gleichzeitig an einem Kohlenstoffatom gebunden die sekundäre echte Nitrosogruppe neben der Isonitrosogruppe und eine Umlagerung der ersteren, wie sie die bisher bekannten sekundären Nitrosoverbindungen durchwegs mit mehr oder weniger großer Leichtigkeit erleiden,

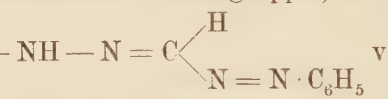
würde zu einer Verbindung führen, welche als Dioxim des Kohlendioxyds zur Knallsäure in demselben Verhältnis stehen würde, wie Kohlendioxyd zum Kohlenoxyd:

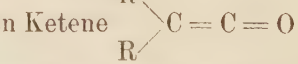


Eine solche Umlagerung tritt aber nicht ein, sondern die Methylnitrosolsäure ist gerade in alkalischer Lösung außerordentlich beständig. Sie ist einbasich, liefert also, wie die bisher bekannten substituierten Nitrosolsäuren, nur mit einem Aequivalent Alkali stark farbige Salze, aus denen beim Ansäuern sofort wieder der intensiv grün gefärbte Nitrosokörper zurückgewonnen wird. Diese bisher noch nicht beobachtete

[1] B. 35. 2323.

Beständigkeit einer sekundären Nitrosogruppe, welche selbst in alkalischer Lösung eine Umlagerung in die sonst stabilere Isonitrosoform nicht eintreten läßt, erinnert an ähnliche Verhältnisse beim Formazylwasserstoff. Während sich nämlich ganz allgemein die aliphatischen Benzolazoverbindungen, wie sie durch Einwirkung von Diazobenzol auf Malonsäureester und ähnliche Körper erhalten werden, sofort in Phenylhydrazone umlagern[1]

finden wir dieselbe Gruppierung (die sekundäre Azogruppe, entsprechend der sekundären Nitrosogruppe!) im Formazylwasserstoff[2]  vollkommen beständig, obwohl auch hier die Möglichkeit zu einer analogen Umlagerung durch Wanderung des Methinwasserstoffs gegeben ist.

Beide Erscheinungen lassen daher auf einen großen Widerstand gegenüber der Bildung von Verbindungen mit der Atomgruppierung N = C = N schließen, welche wohl in der Natur des Kohlenstoffatoms selbst begründet ist. Es zeigen nämlich ganz allgemein jene Körper, in welchen ein Kohlenstoffatom durch zwei Doppelbindungen mit anderen oder gleichartigen Atomen verkettet ist, als gemeinsames Charakteristikum eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit, welche sich in der leichten Bildung von Additionsprodukten dokumentiert. Als typische Beispiele seien angeführt: das Kohlendioxyd O = C = O, der analog gebaute Schwefelkohlenstoff S = C = S, das Phenylcyanat $C_6H_5 - N = C = O$ die in neuester Zeit durch die Untersuchungen von Staudinger erschlossenen Ketene  und schließlich unter den Kohlenwasserstoffen selbst das Allen $H_2C = C = CH_2$ und seine Derivate. Alle diese Verbindungen

[1] H. v. Pechmann B. 25. 3175; vgl. auch R. Meyer B. 21. 118 u. 24. 1241.

[2] H. v. Pechmann B. 25. 3186 u. E. Bamberger B. 25. 3204.

erweisen sich, eben durch ihre Reaktionsfähigkeit, als ungesättigte Systeme, das heißt sie streben danach, durch Bildung von Additionsprodukten ihre freien Affinitätskräfte in normaler Weise zu betätigen.

Von Verbindungen, in welchen ein Kohlenstoffatom mit zwei Stickstoffatomen durch Zwillingsbinduug vereint ist, sind nur einige Derivate des Carbodiimids $HN = C = NH$, wie das Carbodiphenyldiimid[1] $C_6H_5 — N = C = N — C_6H_5$ und das Dipropylcarbodiimid[2] $C_3H_7 — N = C = N — C_3H_7$ bekannt. Auch das Silbersalz des Cyanamids leitet sich sehr wahrscheinlich vom Carbodiimid her und besitzt daher die Konstitution $Ag — N = C = N — Ag$, während der daraus erhältlichen freien Verbindung, dem Cyanamid, die Formel zukommt, welche ihr Name ausdrückt: $N{\equiv}C — NH_2$. Es zeigt sich also, daß das ungesättigte System des Carbodiimids in der Weise in einen stabileren Zustand überzugehen trachtet, daß es sich spontan in Cyanamid umlagert:

$$HN = C = NH \longrightarrow N{\equiv}C — NH_2$$

Fragen wir nun nach der Ursache der Existenzfähigkeit der oben aufgezählten Systeme vom allgemeinen Typus $R = C = R$ und der scheinbaren Stabilität mancher Verbindungen, wie des Kohlendioxyds, so sehen wir sofort, daß bei ihnen allen (mit Ausnahme des Allens) die Möglichkeit eines intramolekularen Ausgleichs freier Valenzkräfte durch Bindungswechsel und Wanderung von Wasserstoffatomen oder leicht beweglichen Gruppen nicht gegeben ist. Aus diesem Grunde ist auch die Formel des Carbodiphenylimids $C_6H_5 — N = C = N — C_6H_5$, welche nach H. v. Pechmann[3] einer Revision unterzogen werden sollte, gar nicht unwahrscheinlich. Für das Allen dagegen ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ob es nicht identisch mit Methylacetylen ist

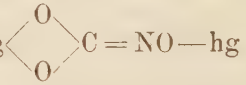
$$H_2C = C = CH_2 \qquad CH_3 — C{\equiv}CH$$

und das Gleiche gilt für verschiedene seiner Derivate, bei welchen eine derartige Umlagerung eintreten kann.

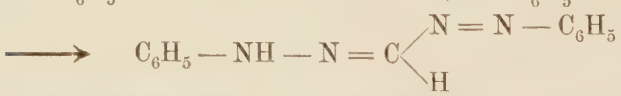
---

[1] Weith B. 7. 10. [2] B. 17. 1227. [3] B. 25. 3179. Anm.

Jedenfalls erscheint die Folgerung nicht ungerechtfertigt, daß im allgemeinen solche ungesättigte Systeme nicht existenzfähig sind, sobald sie, wie das Carbodiimid, durch Valenzverschiebung innerhalb des Moleküls in einen Zustand übergehen können, welcher das Sättigungsbedürfnis des Kohlenstoffs in höherem Maße befriedigt.

Das Dioxim des Kohlendioxyds $HON = C = NOH$ ist daher sehr wahrscheinlich mit der Methylnitrosolsäure identisch, das heißt, in den Fällen, in welchen seine Bildung zu erwarten wäre, wie etwa durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das hypothetische Monoxim $HON = C = O$, das Nef[1] in Form eines basischen Quecksilbersalzes  in Händen gehabt haben will, wird spontan eine Isomerisation zur Nitrosolsäure

eintreten, welche in diesem Falle, trotz der sekundären Nitrosogruppe, den stabilen Zustand repräsentiert. Aus den gleichen Gründen müßte sich auch das Diphenylhydrazon des Kohlendioxyds spontan in das, bekanntlich recht beständige System des Formazylwasserstoffs umlagern:



Eine Eigentümlichkeit der Methylnitrosolsäure, welche bisher bei ihren substituierten Homologen noch nicht beobachtet worden ist, teilt sie mit den meisten echten Nitrosokörpern, nämlich den leichten Übergang in ein festes, wahrscheinlich dimolekulares Polymerisationsprodukt. Beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht zwar vorübergehend die grüne Lösung des Nitrosokörpers, bald

[1] A. 280. 278.

aber läßt sie, in konzentrierter Lösung fast momentan, unter Entfärbung einen hellgelben Körper auskristallisieren. Zwar läßt er sich nicht, wie beispielsweise die Pseudonitrole oder Nitrosobenzol, durch Schmelzen in die monomolekulare Form zurückverwandeln, da er, wie es für einen derartig konstituierten Körper nicht anders zu erwarten stand, beim Erhitzen verpufft, auch ist er in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte so gut wie unlöslich, dagegen entsteht beim Erwärmen mit Methylalkohol oder Aether sofort wieder die intensiv grüne Farbe des monomolekularen Nitrosokörpers, der allerdings schon bei der Temperatur des siedenden Aethers zum größten Teil der Zersetzung anheimfällt.

Eine glatte Dissoziation entsprechend dem Symbol:

$$\mathrm{HON{=}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{-}(N_2O_2){-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}NOH} \longrightarrow \mathrm{2\,HON{=}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{-}NO}$$

bewirken Alkalien schon in der Kälte; der Bisnitrosokörper löst sich in Alkalilaugen, wie in Ammoniak mit der dunkel violettblauen Farbe des nitrosolsauren Salzes und diese Lösung gibt beim Ansäuern zuerst wieder den grünen, monomolekularen Nitrosokörper.

Auf ähnliche Erscheinungen bei aliphatischen Nitrosoverbindungen hat zuerst O. Piloty[1] hingewiesen und dieselben in vergleichenden Zusammenhang mit den Dissoziationserscheinungen bei Gasen z. B. NO_2 bezw. N_2O_4 gebracht.

Ein besonderes Interesse verleihen der Methylnitrosolsäure auch ihre nahen Beziehungen zur Knallsäure. In salpetersaurer Lösung zerfällt sie, bei Anwesenheit von Silbernitrat, ziemlich glatt in untersalpetrige Säure und Knallsilber (I.), ganz ähnlich also, wie die Methylnitrolsäure,[2] allerdings bei höherer Temperatur, sich in salpetrige Säure und Knallsilber zerlegt: (II.)

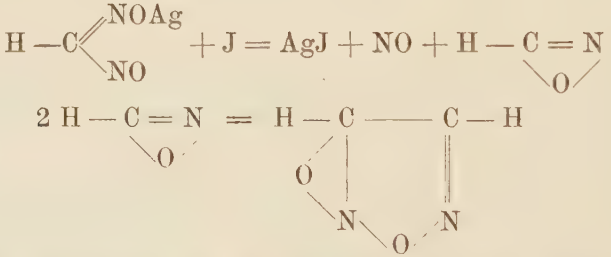
I.

$$\mathrm{2\,HON{=}C\begin{cases}NO\\H\end{cases}} \longrightarrow \mathrm{2\,HON{=}C{:}} + N_2O_2H_2$$

[1] B. 31. 220 u. 456. [2] H. Wieland, B. 40. 418.

II.

Ferner findet die Verwandtschaft mit der Knallsäure in der bedeutend gesteigerten Explosivität aller Salze der Methylnitrosolsäure gegenüber denen der anderen Nitrosolsäuren ihren Ausdruck. Endlich führt die Einwirkung von Jod auf methylnitrosolsaures Silber direkt zu einem Derivat der Knallsäure, dem Formyljodidoxim , welches analog wie Formylchloridoxim aus Knallsilber und Jodwasserstoffsäure entsteht.[1] Die Reaktion war unternommen worden in der Absicht, auf Grund des oben (S. 8) besprochenen Verlaufs zum Formonitriloxyd, bezw. zum einfachen Furoxan zu gelangen:



Das unerwartete Resultat ist schwer erklärbar. Es scheint, als ob zuerst, anstatt des Formonitriloxyds, Knallsäure auftrete, an die sich dann Jodwasserstoff, durch irgend eine Oxydation entstanden, addiert. Die während der Reaktion auftretende intensive Grünfärbung zeigt ohnedies an, daß intermediär freie Säure entsteht, die einen Teil der Nitrosolsäure aus dem Silbersalz in Freiheit setzt.

Gegen Alkalien ist die Methylnitrosolsäure ebenso beständig, wie die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse, was im Hinblick auf die außerordentlich leichte Spaltbarkeit der Methylnitrolsäure nach dem Schema:

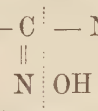
[1] F. C. Palazzo, Atti k. Accad. Lincei 1907 (1) 548.

welche durch Soda schon bei einer Temperatur unter 0° bewirkt wird,[1] merkwürdig erscheint. Erst beim Kochen mit Alkalilauge entweicht, als sekundäres Zersetzungsprodukt, Ammoniak, während die beiden primären Spaltstücke, Blausäure und salpetrige Säure, sich in der alkalischen Lösung leicht nachweisen lassen. Dies beweist, daß der oben[2] geschilderte Abbau der Essigesternitrosolsäure durch Baryt wenigstens prinzipiell in der erwarteten Form verlaufen war.

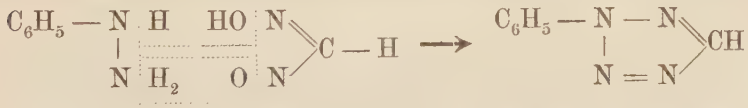
Die nach zwei Richtungen gehenden Umwandlungen der Methylnitrosolsäure lassen sich also durch folgendes Formelbild veranschaulichen:

$$CNH + NO_2H \longleftarrow HC(:NOH) - NO \longrightarrow (NOH) + :C = NOH$$

Die gewöhnlich eintretende Spaltung im Sinne des Pfeiles von rechts nach links erinnert ganz an die, mit außerordentlicher Leichtigkeit erfolgende Nitrilspaltung der Benznitrosolsäure[3]



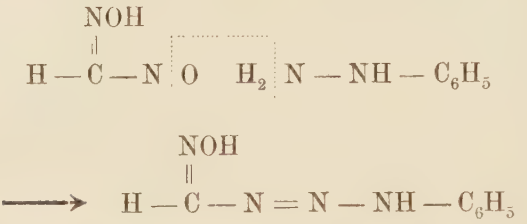
Da die Nitrosogruppe der Methylnitrosolsäure mit ziemlicher Festigkeit am Kohlenstoffatom haftet, konnte daran gedacht werden, dieselbe zu Synthesen heterocyklischer Ringe heranzuziehen. Ein orientierender Versuch mit Phenylhydrazin, welcher in der Absicht unternommen wurde, durch Kondensation unter Austritt zweier Moleküle Wasser nach dem Schema:



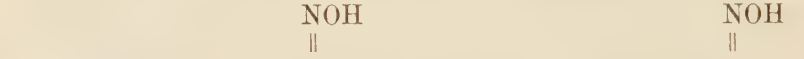
einen Ringschluß zum Phenyltetrazol zu erzielen, ergab zwar, daß die beiden Komponenten mit Leichtigkeit miteinander reagieren, das in fester Form abgeschiedene, äußerst zersetzliche Kondensationsprodukt war jedoch kein Tetrazol, sondern

[1] H. Wieland, B. 42. 803. [2] S. 9. [3] B. 39. 1482.

zeigte eher die Eigenschaften einer aliphatisch-aromatischen Diazoamidoverbindung, wie sie durch einmaligen Wasseraustritt zwischen der Nitroso- und der Amidogruppe entstanden sein konnte:

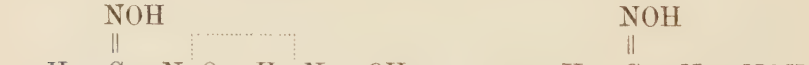


Die Kondensation der Methylnitrosolsäure mit Anilin läßt, allerdings in äußerst spärlicher Menge, einen Körper entstehen, dessen Verhalten gut mit dem nach der Gleichung:

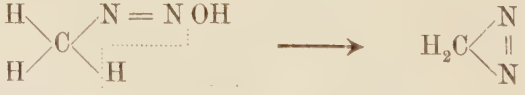


zu erwartenden Phenylazoformoxim übereinstimmt, der aber nicht identisch mit dem von Bamberger[1] mit dieser Formel belegten Körper ist. Der Vergleich der Eigenschaften beider Körper wird unten besprochen werden.

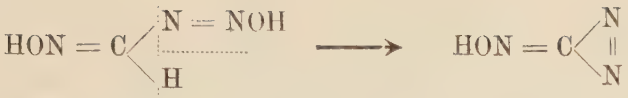
Von Interesse war noch, das Verhalten der Methylnitrosolsäure gegen Hydroxylamin zu untersuchen, weil der jedenfalls primär entstehende Diazokörper



durch eine ähnliche Anhydrisierung, wie sie bei der Bildung des Diazomethans aus dem, als Zwischenglied auftretenden, methylazosauren Kalium[2] angenommen werden muß,



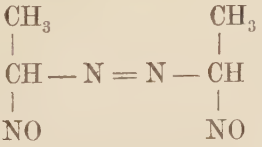
[1] Ber. 35. 1084. [2] Hantzsch B. 35. 897.



in ein höchst interessantes Derivat der Knallsäure, in Diazoformoxim, hätte übergehen können. Der Stickstoff entweicht aber trotz stärkster Kühlung sofort beim Zusammenbringen der Komponenten.

Die weiteren Umsetzungsprodukte des Formoxyamidoxims.

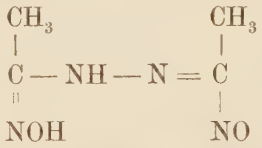
Vor 35 Jahren stieß V. Meyer bei der Untersuchung der von ihm entdeckten Nitrolsäuren auf ein merkwürdiges Reduktionsprodukt der Aethylnitrolsäure von goldgelber Farbe und sauren Eigenschaften, in welchem er ein Analogon der aromatischen Azofarbstoffe vermutete. Das Problem der Darstellung rein aliphatischer Azokörper hatte ihn schon seit Jahren in besonderer Weise gefesselt, wie aus seinen kürzlich veröffentlichten Briefen[1] hervorgeht, und so ließ ihn diese Entdeckung nicht ruhen, bis es ihm in Gemeinschaft mit E. J. Constam[2] im Jahre 1882 gelang, den interessanten Körper in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu isolieren. Wegen seiner Farbe und mutmaßlichen Struktur nannte er ihn Azaurolsäure und stellte auf Grund seiner Eigenschaften als wahrscheinlichsten Ausdruck seiner Konstitution die Formel



auf. Außer der eingehender untersuchten Aethylazaurolsäure stellten die beiden Forscher auch das nächst höhere Homologe, die Propylazaurolsäure, dar, während das Anfangsglied der neuen Körperreihe, die Methylazaurolsäure, sich der Reindarstellung hartnäckig entzog.

[1] B. 41. (Schlußheft). [2] A. 214. 328.

Vor wenigen Jahren nun wurde die Frage nach der Konstitution der Azaurolsäuren durch H. Wieland[1] einer Revision unterzogen, hauptsächlich auf Grund ihres vollkommen abweichenden Verhaltens von dem anderer aliphatischer Azokörper, wie sie durch die Arbeiten von J. Thiele[2] inzwischen bekannt geworden waren. Wieland konnte zeigen, daß die Aethylazaurolsäure eine unsymmetrische Struktur besitzt und als Nitrosohydrazon

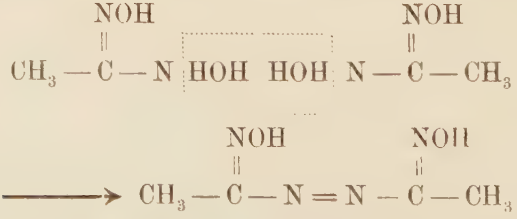


aufzufassen ist, eine Formulierung, welche schon V. Meyer in Erwägung gezogen, aber als weniger wahrscheinlich der symmetrischen Azoformel gegenüber bezeichnet hat.

Die erwähnte Untersuchung brachte auch Licht in die Entstehungsweise dieser Körper. Die Reduktion der Aethylnitrolsäure in alkalischer Lösung führt zur Bildung eines Hydroxylaminkörpers, des Acetoxyamidoxims,

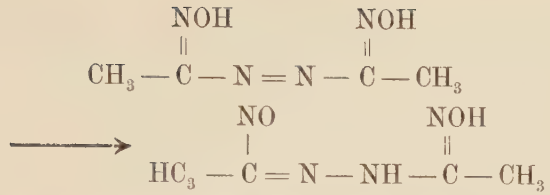
$CH_3 — C(:NOH)NO_2 + 2H_2 = CH_3 — C(:NOH)NHOH + H_2O$

das auch aus dem Reduktionsgemisch isoliert werden konnte. Das merkwürdige Verhalten solcher Hydroxylaminderivate, unter dem Einfluß von Hydroxylionen in einen Azokörper überzugehen



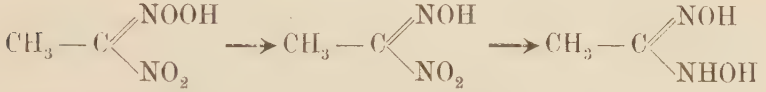
bildet auch die Ursache für die Entstehung der Azaurolsäuren nach der V. Meyerschen Darstellungsweise, indem sich der primär anzunehmende Azokörper in das beständigere Nitrosohydrazon umlagert

[1] A. 353. 65. [2] A. 270. 40; 271. 127; 290. 1.



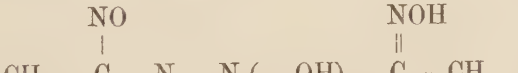
während er unter anderen Bedingungen eine hydrolytische Zerlegung an der Azogruppe erleidet, welche zur Entdeckung der Nitrosolsäuren führte.

Zweifellos ist auch die von ter Meer[1] aufgefundene Bildungsweise der Aethylazaurolsäure, durch alkalische Reduktion von Dinitroäthan, auf die intermediäre Entstehung des Acetoxyamidoxims nach dem Schema:



zurückzuführen. Auf dem gleichen Wege — durch Reduktion von Dinitromethan mit Natriumamalgam — hat übrigens P. Duden[2] eine Verbindung von den Eigenschaften einer Azaurolsäure erhalten, welche er für Methylazaurolsäure ansieht.

Es zeigte sich jedoch im Verlaufe meiner Untersuchung, daß weder V. Meyer und Constam, noch P. Duden die Methylazaurolsäure in Händen gehabt haben, da sie auf dem von jenen Autoren eingeschlagenen Wege, welcher zwar in der Aethylreihe die Azaurolsäure entstehen läßt, nicht erhalten werden kann. Während nämlich die Einwirkung starker Alkalien auf Acetoxyamidoxim zum großen Teil unter Bildung der Azaurolsäure verläuft, und sich daneben nur in geringerer Menge Aethyloxyazaurolsäure

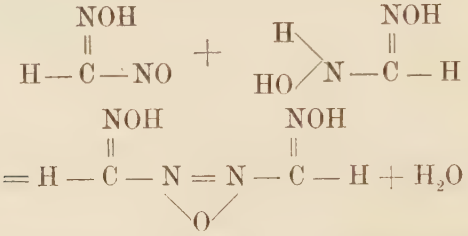


bildet, tritt bei der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Reaktion des Formoxyamidoxims die Bildung der Methyl-

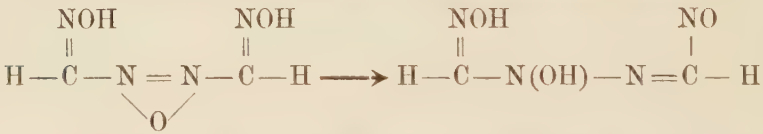
[1] A. 181. 14. [2] B. 26. 3003.

oxyazaurolsäure so vollständig in den Vordergrund, daß daneben die Entstehung der Azaurolsäure nicht nachzuweisen ist.

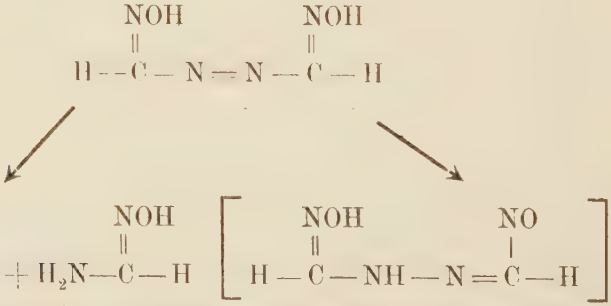
Nach H. Wieland ist diese Reaktion in der Weise aufzufassen, daß die durch Spaltung des Azokörpers entstehende Nitrosolsäure sofort mit unverändertem Oxyamidoxim zu einem Azoxykörper zusammentritt



der nun seinerseits eine vollkommen analoge Isomerisierung, wie sie bei der Entstehung der Azaurolsäuren angenommen werden muß, zu der stabileren Oxyazaurolsäure erleidet:

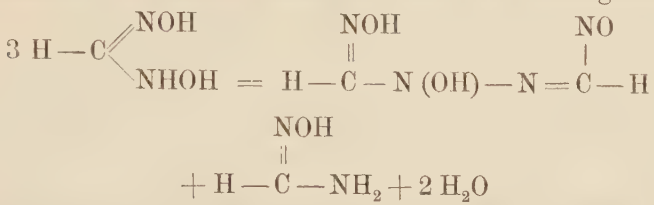


Die vorwiegende Bildung der Oxyazaurolsäure in der Methanreihe zeigt also, daß hier die Spaltung des primär anzunehmenden Azokörpers mit erheblich größerer Geschwindigkeit verläuft, als die Isomerisation zur Azaurolsäure, so daß nur die Reaktion im Sinne des Pfeiles von rechts nach links eintritt:



während die zweite (in Klammern beigefügte) Umwandlung,

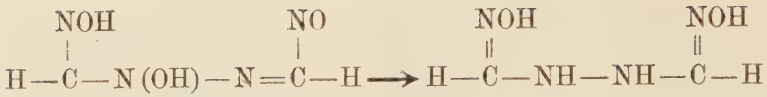
wenn überhaupt, nur in untergeordnetem Maße auftritt. Die Ausbeute an Methyloxyazaurolsäure erreicht daher fast die theoretische, so daß die Reaktion durch die Bruttogleichung



ausgedrückt werden kann. Infolge der einfachen Darstellungsweise des Formoxyamidoxims — durch kurzes Erwärmen von Formamidoxim mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßriger Lösung — ist daher die Methyloxyazaurolsäure ein relativ leicht zugänglicher Körper.

Schwieriger gestaltete sich die Gewinnung der Methylazaurolsäure, da sich die Oxyazaurolsäure durch alkalische Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam, nur sehr schwer in Azaurolsäure überführen läßt. Man erhält dabei nur wenig eines Gemisches der beiden Säuren, dessen Zersetzungspunkt, wohl wegen der Isomorphie von Azaurolsäure und Oxyazaurolsäure stets höher liegt, als der der reinen Oxyazaurolsäure, das aber auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel zum weitaus größten Teil aus letzterer besteht; die Hauptmenge der Substanz wird dabei zerstört. Ein solches Gemisch wird wohl auch P. Duden bei der Reduktion von Dinitromethan mit Natriumamalgam erhalten haben und eine Reindarstellung von Azaurolsäure aus demselben konnte bei den ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Körper nicht gelingen; seine Beschreibung stimmt daher nur wenig mit den Eigenschaften der wahren Methylazaurolsäure überein. V. Meyers nicht kristallisierendes Produkt scheint dagegen schon zum größten Teil aus einem Umwandlungsprodukt der Oxyazaurolsäure (vgl. im exper. Teil) bestanden zu haben.

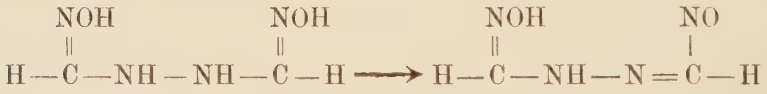
Ebensowenig läßt sich die Reduktion mit Schwefelwasserstoff im Stadium der Azaurolsäure aufhalten; sie führt direkt zu dem entsprechenden Hydrazokörper, dem Hydrazoformoxim:



Dieser Vorgang ist wohl in seiner ersten Phase als 1-4-Addition von Wasserstoff $\overset{1}{-N}=\overset{2}{C}-\overset{3}{N}=\overset{4}{O}$ aufzufassen.

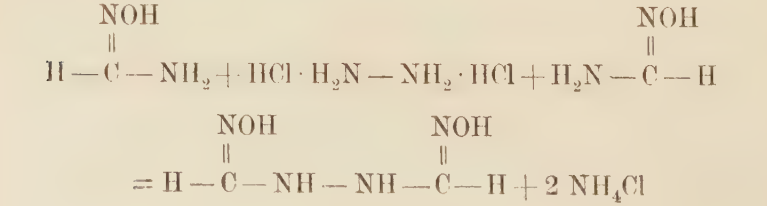
Das Hydrazoformoxim besitzt den seiner Konstitution entsprechenden amphoteren Charakter: es löst sich sowohl in Mineralsäuren, wie in Alkalien. Die alkalischen Lösungen sind intensiv orange gefärbt und nehmen allmählich eine dunkelrote Farbe an, wobei wahrscheinlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Oxydation stattfindet.

Auf dem Umweg der Reduktion zum Hydrazokörper gelang nun auch die Darstellung der Methylazaurolsäure selbst, da sich das Hydrazoformoxim glatt zu dieser oxydieren ließ:



Hier, wie auch bei einem später zu beschreibenden Hydrazokörper, erwies sich die Oxydation durch Einleiten von Bromdämpfen in die gut gekühlte, wäßrige Suspension des Körpers als der einzig gangbare Weg.

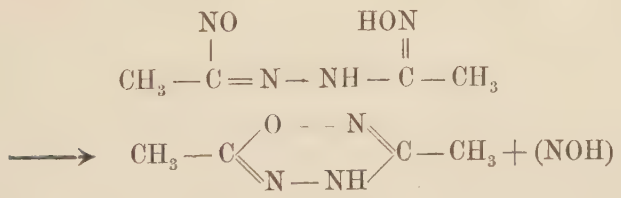
Für die präparative Darstellung der Methylazaurolsäure wurde in der glatt verlaufenden Synthese des Hydrazoformoxims aus Hydrazin und Formamidoxim ein bequemerer Weg aufgefunden, wodurch zugleich die Konstitution dieses Körpers einwandfrei festgelegt werden konnte. Beim kurzen Erwärmen von Formamidoxim mit 1 Mol. salzsaurem Hydrazin in wäßriger Lösung



entsteht in vorzüglicher Ausbeute fast reines Hydrazoformoxim, vollkommen identisch mit dem durch Reduktion der Oxyazaurolsäure erhaltenen Körper.

Beide Verbindungen, die Methylazaurolsäure und die Oxyazaurolsäure besitzen die hervorstechendsten Eigenschaften ihrer Körperklasse: goldgelbe Farbe, die sich in ihren Salzlösungen bis zu einem dunklen Rot vertieft und ausgesprochenes Kristallisationsvermögen. Eine Eigentümlichkeit gegenüber ihren Homologen bildet ihre Explosivität. Beide verpuffen beim Erhitzen lebhaft unter Feuererscheinung, während sie im Röhrchen unter lautem Knall und Zertrümmerung des Glases explodieren. Noch ausgeprägter findet sich diese Eigenschaft bei den schön kristallisierenden, roten Alkalisalzen, welche bei Schlag oder Stoß mit einer, an die Fulminate erinnernden Heftigkeit detonieren. Die Ursache dieser ausgesprochenen Explosivität ist wohl in der nahen Verwandtschaft der Körper zur Knallsäure zu suchen.

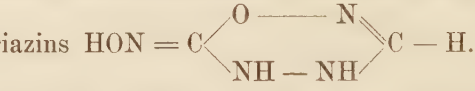
Beim Kochen mit Wasser geht, wie V. Meyer[1] gefunden hat, die Aethylazaurolsäure unter Verlust von Stickoxydul in einen farblosen, beständigen Körper über, das sogenannte Leukazon. Wieland[2] findet in der Annahme eines neuartigen, heterozyklischen Ringsystems den besten Ausdruck für seine Konstitution:



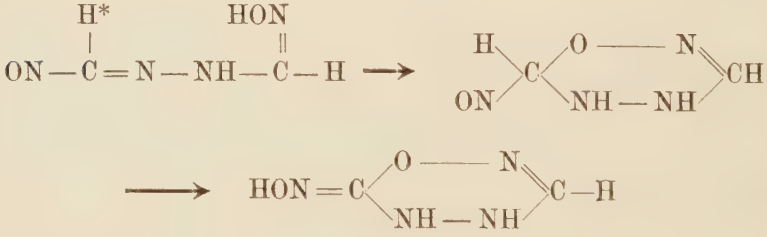
Ganz entsprechend geht die Aethyloxyazaurolsäure in Oxyleukazon über.

[1] A. 214. 341. [2] A. 353. 70.

Im Gegensatz dazu werden die beiden Säuren der Methylreihe beim Erhitzen mit Wasser in orange-rote, schwer lösliche Substanzen verwandelt, die ihres amorphen Charakters wegen nicht weiter untersucht wurden. Dagegen führt die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure, die das Molekül der Aethylazaurolsäure vollständig zerstört, die Methylazaurolsäure ganz glatt in das salzsaure Salz einer isomeren Base über. Die außerordentliche Beständigkeit gegen Säuren und die Hydrazonnatur der Verbindung (Oxydierbarkeit und Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung!) führen für die neue Verbindung unzweifelhaft zur Struktur des Isonitroso-

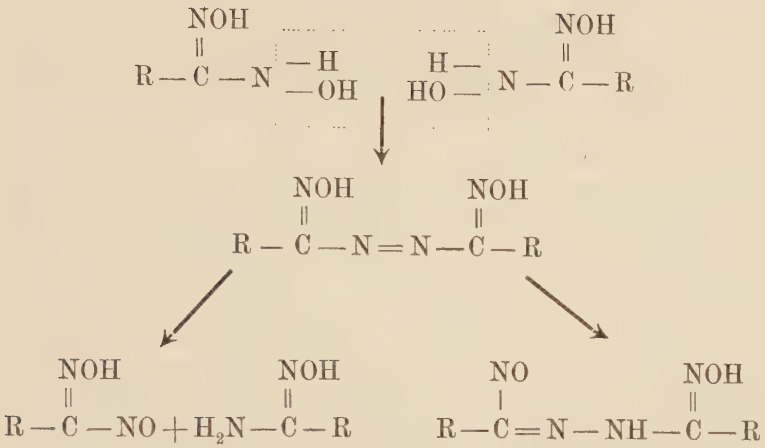
dihydro-oxtriazins 

Die Entstehung dieser Substanz ist in der Methanreihe deshalb möglich, weil das für die Umlagerung nötige Wasserstoffatom (*) vorhanden ist:



Über die Azohydrolyse.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, kam H. Wieland beim Studium der eigentümlichen genetischen Beziehungen zwischen den Nitrosolsäuren und Azaurolsäuren zu der Anschauung, daß sich die Oxyamidoxime unter dem Einfluß von Hydroxylionen in unbeständige Azokörper verwandeln, die nun je nach der Konzentration und Stärke des Alkalis nach zwei Richtungen weiter verändert werden:



Die Endprodukte des Prozesses, im einen Fall Nitroso- und Amidokörper, im anderen das Nitrosohydrazon wurden konstitutionell sicher festgelegt und bereits an einer Reihe von Beispielen wiedergefunden. Auch die Bildung der Azaurolsäure über den Azokörper unter Schiebung einer Doppelbindung und Wanderung eines Wasserstoffatoms bietet nichts Ungewöhnliches, da eine große Anzahl ähnlicher Fälle durch die Arbeiten von Fischer, Bamberger, v. Pechmann, Bülow u. a. längst bekannt ist.

Dagegen war es bisher noch in keinem Falle gelungen, einen derartigen Azokörper zu isolieren und mit ihm diese hydrolytische Spaltung vorzunehmen. Es war daher von Interesse, weitere Azokörper kennen zu lernen und auf ihre Zerlegbarkeit an der Stickstoffdoppelbindung zu untersuchen.

Die leichte Verdrängbarkeit der Amidogruppe im Formamidoxim gestattet mit Leichtigkeit den Formoximrest

in substituierte Hydrazine einzuführen. So erfolgt die Umsetzung zwischen molekularen Mengen der Base und dem Chlorhydrat des Phenylhydrazins in wäßriger Lösung schon bei wenig erhöhter Temperatur ganz glatt nach dem Schema:

$$H-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-NH_2 + HCl\cdot H_2N-NH\,C_6H_5$$

$$= H-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-NH-NH-C_6H_5 + NH_4Cl$$

Das entstehende Phenylhydrazo-formoxim hat schon vor etlichen Jahren E. Bamberger durch Reduktion des Nitroformaldehydrazons [1] erhalten

$$H-\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}=N-NH-C_6H_5 \longrightarrow H-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-NH-NH-C_6H_5$$

und seine Oxydation zum entsprechenden Azokörper $H-C(:NOH)-N=N-C_6H_5$ beschrieben. Der von mir erhaltene Hydrazokörper war vollkommen identisch mit dem Bambergerschen und ließ sich, wie dieser, in den Azokörper überführen. Dieses Benzol-azo-formoxim konnte durch Alkalien nicht an der Stickstoffdoppelbindung gespalten werden. Es sei aber bei dieser Gelegenheit hervorgehoben, daß es noch keineswegs mit aller Sicherheit feststeht, ob dem letzteren Körper nicht vielleicht die dem Nitroformaldehydrazon entsprechende Konstitution

$$H-\overset{\overset{NO}{|}}{C}=N-NH-C_6H_5$$

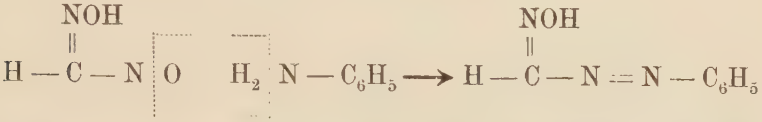
zukommt. Viele seiner Eigenschaften, namentlich seine große Beständigkeit, sprechen sogar sehr zu Gunsten dieser Formulierung, die Bamberger hauptsächlich deshalb verwirft, weil in den von ihm dargestellten Nitrosohydrazonen die NO-Gruppe außerordentlich leicht z. B. schon beim Kochen mit Aether abgespalten wird. Dieser Einwand kann aber nach den, bei den Azaurolsäuren und speziell der Methylazaurolsäure —

$$H-\overset{\overset{NO}{|}}{C}=N-NH-$$

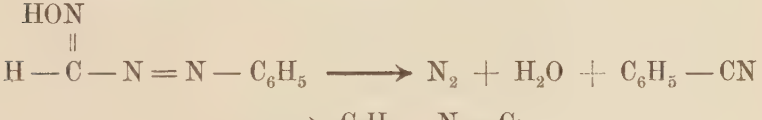
welche ja denselben Komplex enthält — gewonnenen Erfahrungen, nicht mehr aufrecht erhalten werden.

[1] E. Bamberger u. J. Frei B. 35. 1084.

Es wurde weiter, wie schon oben[1] erwähnt, bei der Kondensation der Methylnitrosolsäure mit Anilin ein Körper erhalten, dem nach seiner Bildungsweise



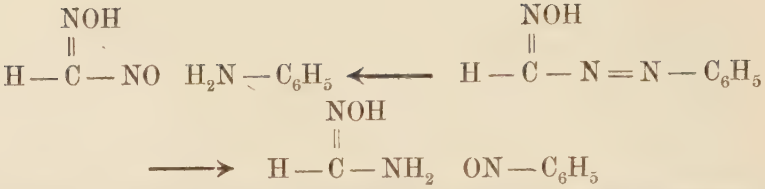
dieselbe Konstitution, wie dem Bambergerschen Phenylazoformaldoxim zukommen müßte. Das Verhalten dieses Körpers ist aber ein vollkommen anderes und zwar entspricht es viel besser dem eines halbaliphatischen Azokörpers: er verpufft beim Erhitzen bereits unter 100°, seine Lösung in Alkalien ist dunkel rotbraun und wird beim Erwärmen sofort unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Isonitril



entfärbt. Der Bambergersche Körper schmilzt dagegen unzersetzt, löst sich in Alkalien mit orangeroter Farbe und wird beim Erwärmen nur langsam unter Bildung derselben Spaltstücke zersetzt. Der Vergleich dieser wenigen Eigenschaften läßt schon die Vermutung nicht von der Hand weisen, daß die beiden Körper im Verhältnis von Azo-aldoxim und Nitrosohydrazon zueinander stehen,

immerhin läßt sich ein entscheidendes Urteil in dieser Frage erst auf Grund einer erneuten eingehenden Untersuchung der beiden isomeren Verbindungen fällen. Für eine hydrolytische Spaltung an der Azogruppe, welche hier in zweierlei Richtung

[1] S. 26.

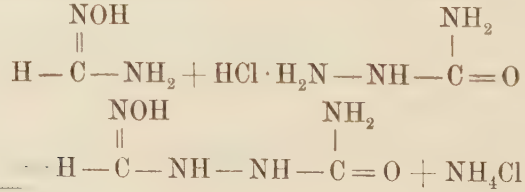


hätte verlaufen können, ergaben sich auch bei dem synthetischen Azokörper keine Anhaltspunkte.

Als der Typus einer aliphatischen Azoverbindung, bei welcher eine Umlagerung in die Hydrazonform ausgeschlossen ist, kann das von J. Thiele[1] entdeckte Azodicarbonamid $O=C(NH_2)-N=N-C(NH_2)=O$ gelten; auch bei diesem Körper wurde eine Zerlegung der Azogruppe unter Bildung einer Nitroso- und einer Amidogruppe noch nicht beobachtet, wiewohl es durchaus nicht ausgeschlossen wäre, daß die Spaltung, bei welcher elementarer Stickstoff entweicht, in dieser Form verläuft und daß eben die primären Produkte sich weiter umsetzen.

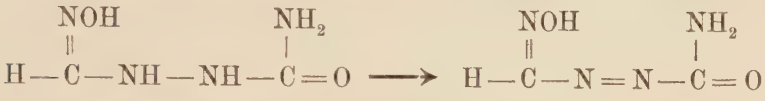
Mit Hilfe der schon wiederholt angewandten Reaktionsfähigkeit des Formamidoxims konnte ich nun ein Isomeres des Azodicarbonamids gewinnen, das halb dem Typus des hypothetischen Azodiformoxims $H-C(NOH)-N=N-C(NOH)-H$, welches nur in der Hydrazonform (als Azaurolsäure) $H-C(NO)=N-NH-C(NOH)-H$ stabil ist, halb dem des Azo-dicarbonamids selbst angehört.

Das Formamidoxim ließ sich nämlich mit dem Chlorhydrat des Semicarbazids nach der Gleichung:



[1] A. 270. 40.

zu einem schön kristallisierten, relativ beständigen Hydrazokörper kombinieren, welcher sich durch Brom glatt zum Formoxim-azocarbonamid oxydieren ließ



Diese Bildungsweise ist vollkommen analog der der Methylazaurolsäure aus Hydrazoformoxim und es wäre daher wohl möglich gewesen, daß der neue Körper ebenso spontan zum Nitrosohydrazon isomerisiert würde

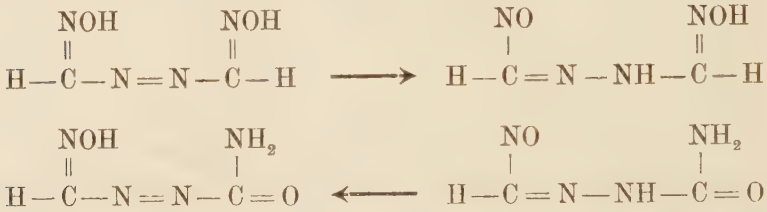
Eine Reihe von Merkmalen, so die lebhaft rote Farbe, welche der freien Verbindung in gleicher Weise wie den Salzen zukommt, besonders aber seine Empfindlichkeit gegen Alkalien — er zerfällt damit beim Erwärmen glatt nach dem Schema:

also in vollkommener Analogie mit dem Azodicarbonamid, — weisen der neuen Verbindung indessen deutlich ihren Platz unter den echten aliphatischen Azokörpern zu. Höchst bemerkenswert erscheint es, daß sich die große Neigung zur Umlagerung, welche allen aliphatischen Azoverbindungen eigen ist, im Falle der Methylazaurolsäure sogar auf Kosten der beständigen Isonitrosogruppe unter Entstehung der, unter

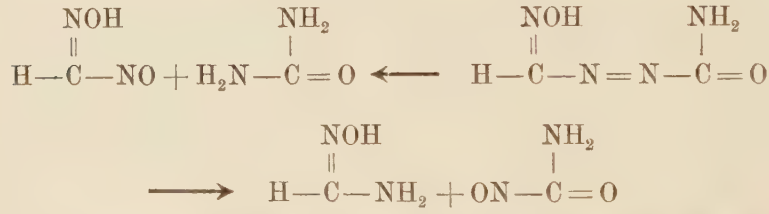
anderen Verhältnissen, höchst labilen Gruppierung $=C-H$ befriedigt, während der Eintritt der Carbonamidgruppe an

Stelle eines der Formoximreste $H-C-$ diese Tendenz so

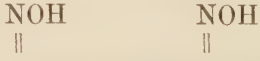
vollständig zurückdrängt, daß jetzt die Azoverbindung als das stabile System erscheint.



Vom Standpunkt der Azohydrolyse aus hätte sich der neue Azokörper wenigstens zum Teil in Methylnitrosolsäure und Harnstoff spalten lassen sollen, obgleich auch hier die hydrolytische Zerlegung nach zwei Richtungen verlaufen konnte:



Bei den verschiedensten Versuchen unter den, für die Bildung einer Nitrosolsäure, günstigsten Bedingungen zeigte sich der Azokörper in der Kälte gegen eine Spaltung vollkommen resistent, beim Erwärmen wurde sofort Stickstoff entwickelt. Indes ist auch hier, ebenso wie beim Azodicarbonamid der primäre Eintritt der Azohydrolyse nicht ausgeschlossen.

Zur Ergänzung sei noch hinzugefügt, daß auch Versuche angestellt wurden, das Hydrazoformoxim  in alkalischer Lösung, also unter den Bedingungen, unter welchen der bei der Bildung der Nitrosolsäure angenommene Azokörper glatt zerfällt, zu oxydieren, wobei jedoch ebenfalls nicht die geringsten Andeutungen für eine Spaltung wahrgenommen werden konnten.

Trotz alledem bleibt doch nach wie vor die Wielandsche Hypothese der Bildung einer Stickstoffdoppelbindung der einzig plausible Ausdruck für die Erscheinungen bei den Umwandlungen der Oxyamidoxime in alkalischer Lösung.

II. Teil.

Über die Knallsäure.

1. Neue Bildungsweisen.

Das Thema des ersten Teils brachte, wie im Vorhergehenden erörtert, mannigfache Berührungspunkte mit dem Gebiet der Knallsäure.

Wir sahen, daß die acylierten Formhydroxamsäurechloride, Chlorisonitrosoaceton und höchst wahrscheinlich auch das analoge Acetophenon, schon unter ähnlich gelinden Eingriffen Knallsäure abspalten, wie das Formylchloridoxim selbst. Die Methylnitrosolsäure ließ sich, ganz analog der Methylnitrolsäure, in Knallsäure und untersalpetrige Säure zerlegen. Im leichten Zerfall des Formoxyamidoxims in Knallsäure und Hydroxylamin wurde zum erstenmal ein Beispiel bekannt, wobei, im Gegensatz zu den bis jetzt vorliegenden Fällen, die Abspaltung eines basischen Moleküls (Hydroxylamin) die Synthese der Knallsäure vermittelt. Ich konnte im weiteren zeigen, daß dieser Zerlegung auch das Formamidoxim selbst fähig ist, daß es bei Anwesenheit von Silbernitrat in salpetersaurer Lösung unter geeigneten Bedingungen glatt in Knallsäure (als Knallsilber festgehalten) und Ammoniak zerfällt; letzteres tritt als Stickoxydul in Erscheinung, ohne Zweifel aus zuerst gebildetem Ammoniumnitrat hervorgegangen:

$$HON=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow HON=C: + NH_3$$

Wenn wir den erwähnten Knallsäuresynthesen noch die beiden wichtigen von Nef, die aus Formylchloridoxim[1] und die aus Nitromethanquecksiber[2] und zwei kürzlich von Wieland

[1] A. 280. 310. [2] ibid. 275.

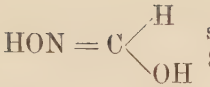
mitgeteilte, die eine aus Tri-formonitriloxyd,[1] die andere aus Amidomethylnitrosolsäure[2] $H_2N-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NO\end{matrix}$ hinzugesellen, so haben wir alle bis jetzt bekannten Bildungsweisen jener interessanten Säure aufgeführt. Wir sehen, daß im allgemeinen in den Ausgangssubstanzen das Molekül der Knallsäure in der Form $\begin{matrix}(R_1)H \\ R\end{matrix}\!\!>C=NOH$ präformiert ist.

Auffallenderweise läßt sich nun Formhydroxamsäure $\begin{matrix}H \\ HO\end{matrix}\!\!>C=NOH$, die sozusagen das Hydrat der Knallsäure darstellt, nicht in dieser Weise zerlegen. Daraus glaubt Nef schließen zu können, daß der Formhydroxamsäure die Oxyamidformel $H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$ zukommt. Nach seiner Meinung sollte die echte Formhydroxamsäure $\begin{matrix}H \\ HO\end{matrix}\!\!>C=NOH$ ebenso leicht schon unter 0° in Wasser und Knallsäure zerfallen,[3] wie etwa das hypothetische Hydrat der Blausäure $\begin{matrix}H \\ HO\end{matrix}\!\!>C=NH$, das nach Nef unterhalb —10° in Lösung existenzfähig sein soll. Dieser Anschauung haben sich auch Jones[4] und Palazzo[5] angeschlossen, obwohl die Nefsche Folgerung keineswegs als zwingend angesehen werden kann, wenn man die, je nach der Art des Substituenten wechselnde Beständigkeit der Derivate der Knallsäure mit den entsprechenden Verbindungen des Kohlenoxyds vergleicht:

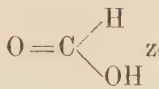
$HON=C$ $\qquad\qquad$ $O=C$

$HON-C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown Cl\end{matrix}$ bei 0° beständig. $\qquad$ $O=C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown Cl\end{matrix}$ zerfällt schon in Lösung unter 0°

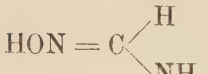
[1] B. 42. 804. [2] B. 42. 820. [3] A. 298. 212.
[4] Am. Chem. Journ. 20. 28. [5] G. 16 (1.) 1.



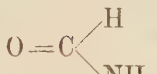
schmilzt bei 81° u. Zers.



zerfällt von 160° an



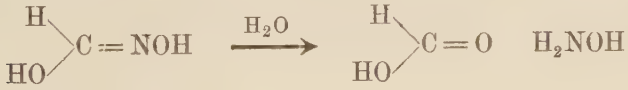
schmilzt bei 115° u. Zers.



siedet bei 192° u. teilw. Zers.

Das Chlorid der Ameisensäure konnte bisher nicht isoliert werden und zerfällt schon in Lösung spontan in Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd, während das entsprechende Hydrat, die Ameisensäure, wie auch ihr Amid höchst beständige Körper darstellen, die erst weit über 100° zerfallen. Da nun schon das Chlorid der Formhydroxamsäure, das Formylchloridoxim, in Lösung vollkommen haltbar ist, ja sogar in festem Zustand isoliert werden kann, so führt ein einfacher Analogieschluß zu dem Resultat, daß auch hier das Hydrat, die Formhydroxamsäure und ihr Amid, das Formamidoxim, eine wesentlich größere Beständigkeit zeigen werden als das Säurechlorid. Eine Zerlegung der Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd

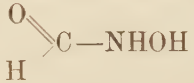
läßt sich nur durch stark wasserentziehende Mittel, wie konzentrierte Schwefelsäure erreichen und es kann daher nicht überraschen, daß in der Formhydroxamsäure das Wassermolekül ebensofest am Kohlenstoff haftet und nicht ohne vorausgehende Abspaltung der Oximgruppe



abgetrennt werden kann.

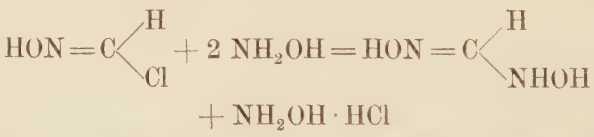
Wollte man dieser vergleichenden Kritik noch experimentelle Argumente hinzufügen, so wäre der Tatsache Erwähnung zu tun, daß Formhydroxamsäure sich, wie nach der normalen Konstitutionsformel zu erwarten, vollkommen wie ein Aldoxim verhält; sie spaltet nämlich, nach Art dieser

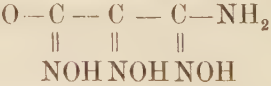
Verbindungen, mit Alkalien schon in der Kälte Wasser ab und geht dabei in Cyansäure über[1]

Auch die starke Reduktionskraft der Formhydroxamsäure gegenüber den anderen Hydroxamsäuren, die von Nef und seinen Schülern ebenfalls für die Struktur  ins Feld geführt wird, erklärt sich ebensogut aus der echten Hydroxamsäureformel. Das Wasserstoffatom verleiht eben hier dem Methanderivat den gleichen exzeptionellen Charakter, wie ihn die Ameisensäure gegenüber den homologen Carbonsäuren besitzt.

2. Die Polymerisation der Knallsäure.

Den neu entdeckten Knallsäuresynthesen gliedert sich, aus der Verfolgung des Hauptthemas heraus die Untersuchung ihrer eigentümlichen Polymerisationsverhältnisse an. Als nämlich versucht wurde, durch Umsetzung von Formylchloridoxim mit Hydroxylamin nach der Gleichung:



zum Formoxyamidoxim zu gelangen, resultierte eine Verbindung von amphoterem Charakter, die an ihren Reaktionen als Isonitroso-malonhydroxamsäureamidoxim  erkannt und später in nahen Zusammenhang mit der sog. Metafulminursäure[2] von Scholvien gebracht werden konnte.

[1] Privatmitteilung, H. Wieland.

[2] Die Scholviensche „Isocyanursäure" findet sich im Beilstein als Metafulminursäure umgetauft und dieser Name wurde auch in der vorliegenden Abhandlung beibehalten.

Damit war die Untersuchung auf das Gebiet der Polymerie der Knallsäure hinübergeleitet, die sich nach den bisherigen Untersuchungen scheinbar regellos je nach der Art des chemischen Eingriffes in eine ganze Reihe verschiedener isomerer Substanzen verwandeln kann, deren Konstitution zum großen Teil noch unbekannt oder nur auf Grund hypothetischer Spekulationen angenommen war.

Das am längsten bekannte Derivat der Knallsäure ist die Liebigsche Fulminursäure, welche beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkaliumlösung oder auch, wie später von Ehrenberg[1] gefunden wurde, mit Wasser allein entsteht. Obwohl bei dieser wenig subtilen Behandlung nach den heutigen Begriffen ein Einblick in das Wesen der Knallsäure selbst nicht zu erwarten war, haben sich doch eine ganze Reihe Forscher, welche sich die Aufklärung der Natur der Knallsäure zum Ziele gesetzt hatten, auch mit der Fulminursäure beschäftigt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß mit dem Wechsel in der Auffassung der Knallsäure selbst, auch für diese Säure eine ganze Anzahl verschiedener Konstitutionsformeln aufgestellt wurden. Nef, dem bekanntlich die Erkenntnis der Knallsäure als Carbyloxim :C = NOH zu verdanken ist, konnte für die Fulminursäure eine schon von Steiner[2] vorgeschlagene Formel $N{:}C-CHNO_2-CONH_2$ ziemlich wahrscheinlich machen. Er zeigte nämlich, daß Desoxyfulminursäure, welche nach Seidel neben Acetaldehyd beim Kochen des Fulminursäureäthylesters mit Wasser entsteht, mit Cyan-isonitroso-acetamid identisch ist, so daß die Spaltung des Esters folgendermaßen verläuft:

$$\begin{array}{l} N{:}C-C=N\overset{=O}{\underset{-OC_2H_5}{}} \\ \quad\quad | \\ O=C-NH_2 \end{array} \xrightarrow{HOH} \begin{array}{l} N{:}C-C=NOH \\ \quad\quad | \\ O=C-NH_2 \end{array} + C_2H_4O$$

Die Formulierung der Fulminursäure als Cyan-nitroacetamid erhielt ihre volle Bestätigung erst in allerjüngster Zeit durch ihre Darstellung, einmal durch Oxydation von

[1] J. f. pr. Ch. [2] 32. 98. [2] B. 9. 784.

synthetisch erhaltenem Cyanisonitrosoacetamid und ferner durch die Bildung aus Nitrocyanessigester und Ammoniak.[1] Ihre Entstehung aus den Fulminaten ist noch nicht aufgeklärt.

In der Folge gingen aus dem Leipziger Laboratorium von Carstanjen eine ganze Reihe neuer Derivate der Knallsäure hervor, deren wichtigste als Fulminuramid, α- und β-Isofulminursäure, Isocyanursäure und Isocyanilsäure unterschieden wurden und welche durch ihre Bildungsweise zum Teil schon eine innigere Beziehung zur Knallsäure verrieten. Durch Zersetzen von Knallsilber oder Knallquecksilber mit Salzsäuregas in ätherischer Suspension glaubte H. Ehrenberg[2] eine Lösung von freier Knallsäure erhalten zu haben. Da sich diese Lösung beim Eindampfen stets mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzte, versuchte er, die außerordentlich empfindliche Säure mit Hilfe von Ammoniak zu isolieren. Dabei erhielt er eine ganze Reihe verschiedener Produkte, von denen er aber nur das Fulminuramid $C_3H_4O_2N_4$ — welches er, wie der Name sagt, für das Amid der Fulminursäure von Liebig ansah — und eine Isofulminursäure (α) $C_3H_3O_3N_3$ in einer zur näheren Charakterisierung genügenden Menge isolieren konnte. Die Zersetzung von Fulminaten mit Salzsäure wurde 10 Jahre später von Scholl[3] und fast gleichzeitig von Nef[4] wiederholt. Beim raschen Ausäthern des Reaktionsgemisches erhielten auch sie einen ätherischen Extrakt genau mit den von Ehrenberg beschriebenen Eigenschaften, welcher aber nicht die freie Knallsäure, sondern eine Verbindung derselben mit Salzsäure enthielt. Beiden gelang es, diesen äußerst zersetzlichen Körper zu isolieren und Nef wies an der Hand zahlreicher Umsetzungen seine Konstitution mit aller Sicherheit als die des Formylchloridoxims $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C=NOH$ nach. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Aetherlösung dieses Körpers konnte letzterer abermals ein neues Isomeres der

[1] M. Conrad u. A. Schulze B. 42. 739 u. 740.

[2] J. f. pr. Ch. 30. 38. [3] B. 27. 2819. [4] A. 280. 307.

Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$ isolieren, das er als Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure $N{:}C-C(=NOH)-C(=NOH)-OH$ erkannte; daneben fand er aber auch die Beobachtungen Ehrenbergs vollauf bestätigt.

Fast gleichzeitig mit den Arbeiten Ehrenbergs glaubte Scholvien[1] durch Eintragen von Natriumfulminatlösung in verdünnte Schwefelsäure und Ausäthern eine Lösung der freien Knallsäure erhalten zu haben. Er konnte die Anwesenheit dieser Säure im Aether durch die Isolierung von Knallsilber nachweisen, indessen war sie nach wenigen Minuten verschwunden und hatte sich unter Wärmeentwicklung in zwei polymere Säuren $C_3H_3O_3N_3$, die Isocyanursäure[2] und die Isocyanilsäure, beide von unbekannter Konstitution verwandelt. Die erstere dieser Säuren ging bei längerem Aufbewahren abermals in ein neues Isomeres über, welches in manchen Eigenschaften an die Ehrenbergsche Isofulminursäure erinnert, ohne mit derselben identisch zu sein, weshalb sie Scholvien als β-Isofulminursäure von der α-Isofulminursäure Ehrenbergs unterschied.

Unter den verschiedenen Bildungsweisen all der angeführten Körper nimmt der von Scholvien beschriebene Vorgang insofern eine gesonderte Stellung ein, als er allein auf eine spontane, unter Wärmeentwicklung verlaufende Polymerisation der Knallsäure hindeutet, und die Untersuchung mußte sich daher in erster Linie auf die, ohne chemische Einflüsse entstehenden Umwandlungsprodukte jener rätselhaften Substanz richten.

3. Die freie Knallsäure.

Bevor das Studium der Scholvienschen Säure in Angriff genommen wurde, mußte über die Natur der freien Knallsäure selbst Aufschluß erhalten werden.

Nef hat bekanntlich wiederholt die Überzeugung ausgesprochen, daß die freie Knallsäure $:C=NOH$ als solche nicht

[1] J. f. pr. Ch. 32. 461. [2] Vgl. S. 44. Anm. 2.

existenzfähig sei, sondern die beiden freien Affinitäten augenblicklich durch die Addition irgend welcher Moleküle absättige. Der von ihm erbrachte Nachweis, daß der Inhalt von Ehrenbergs zersetzlicher Aetherlösung nicht freie Knallsäure, sondern deren Additionsprodukt mit Chlorwasserstoff, das Formylchloridoxim war, schien seine Ansicht zu bestätigen. Ebensowenig konnte nach Nefs Anschauung die von Scholvien erhaltene Aetherlösung freie Knallsäure enthalten haben und Nef schließt daher einfach aus Analogiegründen, daß sich ebenso, wie dort mit Salzsäure, hier ein Additionsprodukt mit Schwefelsäure, das Formylsulfatoxim $HON=C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ OSO_3H\end{matrix}$ gebildet habe.[1] Diese Verbindung konnte beim Behandeln mit Silbernitrat wieder Knallsilber zurückbilden, wie Scholvien nachwies, auch war es nicht befremdlich, daß dieselbe eine geringere Beständigkeit als das Formylchloridoxim zeigte und daher schon in Aetherlösung unter den von Scholvien beschriebenen Erscheinungen zerfiel. Ebenso war durch die Gegenwart der Säure erklärlich, daß hier die Polymerisation der Knallsäure scheinbar in ganz anderer Richtung verlief als in alkalischer Lösung, bei der von Ehrenberg und Nef studierten Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim.

Diese Nefsche Hypothese bedurfte aber doch noch des experimentellen Nachweises. Denn es war schon an sich nicht recht einzusehen, warum die Knallsäure, deren außerordentliche Ähnlichkeit mit der Blausäure

$$:C=NOH \qquad :C=NH$$

Nef selbst wiederholt betont hat, nicht wenigstens in Lösung sollte existieren können.

Die Annahme Nefs, daß die bei der Umsetzung von Knallnatriumlösung und Schwefelsäure erhaltene Aetherlösung Formylsulfatoxim enthalten habe, war nun in der Tat leicht zu widerlegen. Es mußte sich ja in diesem Falle neben der Knallsäure auch Schwefelsäure im Aether finden. Die erstere

[1] A. 280. 316.

läßt sich, wie schon Scholvien gezeigt hat, durch die Regenerierung von Knallsilber beim Schütteln mit Silbernitrat mit Leichtigkeit nachweisen. Dagegen fiel die Prüfung auf Schwefelsäure, wie zu erwarten war, auch bei Anwendung eines großen Überschusses dieser Säure, negativ aus.

Um zu zeigen, daß die Addition von Säuren an Knallsäure, welche mit Sicherheit nur bei den Halogenwasserstoffen nachgewiesen und für Schwefelwasserstoff nur wahrscheinlich gemacht werden konnte,[1] keine allgemeine Reaktion darstellt, wurde eine Knallnatriumlösung auch mit Oxalsäure zerlegt, wobei sich nach Nef Formyl-oxalatoxim $HON = C\begin{cases} H \\ OOC-COOH \end{cases}$ hätte bilden sollen. Es ließ sich aber auch hier nachweisen, daß der ätherische Auszug wohl Knallsäure, aber keine Spur von Oxalsäure enthielt.

War durch diese Versuche zwar sicher bewiesen, daß in der Scholvienschen Aetherlösung kein Additionsprodukt mit Säure, nach Art des Formylchloridoxims, enthalten war, so konnte doch in diesem Falle sich das enorme Sättigungsbestreben der freien Knallsäure in der Bildung eines Hydrates $\begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>C = NOH$ geäußert haben, das bei der Behandlung mit Silbernitrat sofort wieder in Knallsäure und Wasser zerfallen konnte.[2]

Daß aber die Aetherlösung in Wirklichkeit kein solches Hydrat enthält, sondern daß sich in ihr die freie Knallsäure befindet, konnte dadurch exakt bewiesen werden, daß es gelang, dieselbe bei niedriger Temperatur im Vakuum mit den Aetherdämpfen zu verflüchtigen und in der Vorlage als Knallsilber wieder aufzufangen. Es erscheint sogar keineswegs ausgeschlossen, daß sich die Knallsäure beim Abdestillieren aus einem schwer flüchtigen Lösungsmittel und bei ent-

[1] J. U. Nef loc. cit. 215.

[2] Natürlich nur vom Standpunkt Nefs aus (vgl. dazu oben S. 42 ff.).

sprechender Kühlung auch in flüssiger Form, ganz wie die Blausäure, wird erhalten lassen, doch mußte die, wohl nicht ungefährliche Ausführung dieses verlockenden Gedankens einer späteren Untersuchung überlassen werden.

Die freie Knallsäure ist also, wie aus dem Obigen hervorgeht, sowohl in Lösung, wie auch in gasförmigem Zustand bei niedriger Temperatur existenzfähig.

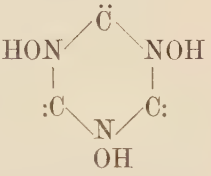
4. Die Konstitution der Metafulminursäure und der Mechanismus der Polymerisation der Knallsäure.

Mit dem Nachweis der freien Knallsäure war auch erwiesen, daß die Metafulminursäure als das eigentliche, spontane Polymerisationsprodukt der Knallsäure anzusehen ist. Überläßt man die Aetherlösung ohne Kühlung sich selbst, so erwärmt sie sich stark und bald ist die Knallsäure weder durch den betäubenden Geruch, noch durch die Bildung von Knallsilber mehr nachzuweisen; anstatt des letzteren entsteht jetzt mit Silbernitrat ein prächtig scharlachroter Niederschlag. Beim Verdampfen des Aethers nach den Angaben Scholviens erhält man die schön kristallisierende, beständige Metafulminursäure und daneben auch in untergeordneter Menge die Isocyanilsäure. Diese ist aber nicht, wie Scholvien meint, als zweites, direktes Umwandlungsprodukt der Knallsäure zu betrachten, sondern sie verdankt ihre Entstehung zweifellos einer sekundären Reaktion, da sich bei einer später zu besprechenden Darstellung der Metafulminursäure aus Formylchloridoxim die Knallsäure fast quantitativ in diese verwandeln läßt.

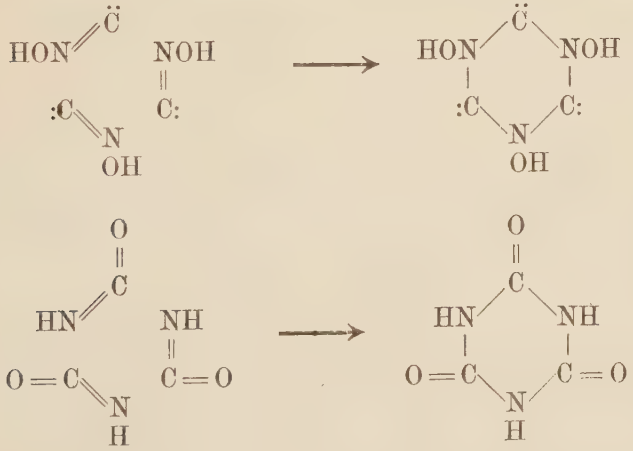
Mit der Aufklärung der Konstitution der Metafulminursäure hat sich ihr Entdecker Scholvien nicht befaßt, sondern er begnügte sich damit, durch die Untersuchung einer Reihe von Salzen festzustellen, daß der Säure die dreifache Formel der Knallsäure $(CNOH)_3$ zukommt und daß dieselbe mit und ohne Kristallwasser erhalten werden kann; die Menge des

letzteren nimmt er auf Grund ungenauer Bestimmungen als der Formel $C_3H_3O_3N_3 + 3\,H_2O$ entsprechend an.

Zehn Jahre später hat sich Nef gelegentlich seiner Untersuchung über die Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure und deren Beziehung zu den Ehrenbergschen Körpern auch über die vermutliche Konstitution der Metafulminursäure geäußert.[1] Bei der Aufstellung der Formel mögen ihn wohl hauptsächlich die von Scholvien hervorgehobenen, stark explosiven Eigenschaften der Säure beeinflußt haben. Ihre Entstehung erklärt sich Nef, wie schon erwähnt, in der Weise, daß sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Knallnatriumlösung das wenig beständige

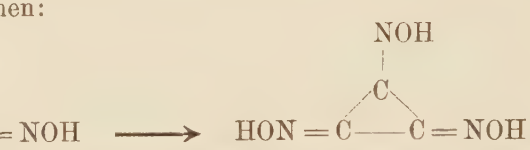


Formylsulfatoxim $HON=C\begin{matrix}H\\OSO_3H\end{matrix}$ bilde, das nun, in Aether gelöst, alsbald unter Wärmeentwicklung in Schwefelsäure und Carbyloxim $:C=NOH$ zerfalle; letzteres, in freiem Zustand nicht existenzfähig, soll dann sofort mit zwei weiteren Molekülen zu einem solchen Methylensechsring zusammentreten, ganz analog, wie sich Cyansäure in Cyanursäure verwandelt:



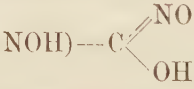
[1] A. 280. 316.

Nef scheint dabei entgangen zu sein, daß diese Art der Polymerisation ganz gegen seine eigene Theorie des Methylenkohlenstoffatoms spricht, dessen Additionsvermögen so stark sein soll, daß bei allen Reaktionen dieses den Angriffspunkt bildet.[1] Die spontane Polymerisation des Carbyloxims könnte daher eher nach Palazzo und Tamburello[2] in folgender Weise vor sich gehen:



und zu einem Cyklotrimethylenderivat führen. Gegen die Nefsche Formel ist weiter einzuwenden, daß ein solches, der Cyansäure analoges Polymerisationsprodukt unter entpolymerisierenden Einflüssen, beispielsweise beim Erhitzen, wieder Knallsäure zurückbilden müßte, was aber unter keinen Umständen gelingt. Ferner ist die Voraussetzung, welche wahrscheinlich zu dieser Formulierung Veranlassung gegeben hat, falsch, da die genau nach Scholviens Angaben dargestellte und entwässerte Säure absolut keinen explosiven Charakter besitzt. Sie verpufft zwar beim Erhitzen ganz schwach, ist aber gegen Schlag und Reiben vollkommen unempfindlich und es ist nicht recht erklärlich, wie Scholvien zu seinen Angaben über die Gefährlichkeit der Substanz gekommen ist.

Die Nefsche Formel für die Metafulminursäure wird aber dadurch vollkommen hinfällig, daß gezeigt werden konnte, daß die Säure mit größter Leichtigkeit und zwar schon beim kurzen Erwärmen mit Wasser und fast momentan beim Lösen in Alkalien in die Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure



übergeht. Die Konstitution dieser Säure wurde von Nef bewiesen und konnte durch ihre eindeutig verlaufende Umsetzung mit Hydroxylamin, von welcher weiter unten die Rede sein wird, bestätigt werden.

[1] A. 280. 305. [2] G. 37. (I) 7.

Damit stand nun bereits fest, daß die Metafulminursäure ebenso, wie die Nefsche, die Kohlenstoffkette der Malonsäure enthalten mußte und alle ihre Eigenschaften, so ihre relativ große Beständigkeit gegen Säuren, wie ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien sprachen deutlich für ein heterocyklisches Ringsystem. Daß der Metafulminursäure nicht etwa das verdoppelte Molekül $C_6H_6O_6N_6$ zukomme, welches in zwei Moleküle Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure zerfallen konnte, scheint schon aus dem niedrigen Zersetzungspunkt der Verbindung hervorzugehen; durch verschiedene Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung in Eisessiglösung haben aber schon Palazzo und Tamburello die Molekulargröße der wasserhaltigen, wie auch der wasserfreien Metafulminursäure als der Formel $C_3H_3O_3N_3$ entsprechend gefunden.[1] Die gleichmäßige Verteilung der drei Stickstoffatome ist ebenfalls schon durch die Entstehung der Säure aus dem Carbyloxim, wie auch durch die Konstitution der Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure, als

$$\begin{matrix} N & N & N \\ | & | & | \\ C-C-C \end{matrix}$$

dem Schema entsprechend festgelegt und es bleibt daher nur noch die Frage nach der Bindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs in dem Molekül.

Diese läßt allerdings unter Zugrundelegung des obigen Atomskelettes noch eine ganze Reihe von Formulierungen zu;

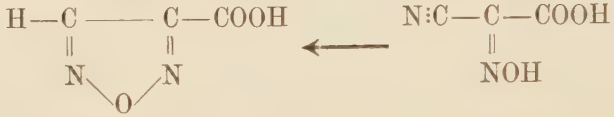
$$\begin{matrix} & & NOH \\ & & \| \\ N:C-C- \end{matrix}$$

die glatte Bildung der Cyanisonitrosogruppe durch Alkalien erinnert jedoch sofort an eine ähnliche, häufig beobachtete Umlagerung in der Reihe der Azoxazole oder Furazane. Diejenigen Derivate dieses Ringsystems, welche eine nicht substituierte Methingruppe enthalten, gehen nämlich äußerst leicht in Nitrile von a-Ketonsäureoximen über; so lagert sich das Phenylfurazan schon durch kalte Natronlauge in das Oxim des Benzoylcyanids[2]

[1] G. 37. (I.) 13; ib. 31. Anm.

[2] Russanow, B. 24. 3507.

und die Furazancarbonsäure in Cyanisonitroso-essigsäure um[1]



Wegen der glatten Überführbarkeit der Metafulminursäure in Cyanisonitroso-acethydroxamsäure könnte man daher für die erstere Säure an eine Furazanhydroxamsäure denken, deren Umlagerung vollkommen analog den beiden erwähnten Fällen verliefe:

Diese Formel erklärt aber weder ihre glatte Bildungsweise aus drei Molekülen Knallsäure, noch die starke Färbung aller Salze der Metafulminursäure. Sie wird aber dadurch hinfällig, daß diese Säure gar nicht die charakteristischen Reaktionen einer Hydroxamsäure zeigt: die Eisenchloridreaktion ist nicht sehr stark rotbraun und wird durch einen Tropfen Säure zum Verschwinden gebracht, das Kupfersalz ist braun. Es ist leicht erklärlich, daß Palazzo[2] die Ähnlichkeit in den Reaktionen mit den Hydroxamsäuren hervorhebt und daß auch die Angaben Scholviens in vielen Punkten wie z. B. über die Farbe des Kupfersalzes nicht der Wirklichkeit entsprechen, da auch die frisch umkristallisierte, analysenreine Metafulminursäure, in der Wärme gelöst, bereits die Reaktionen der isomeren Hydroxamsäure zeigt.

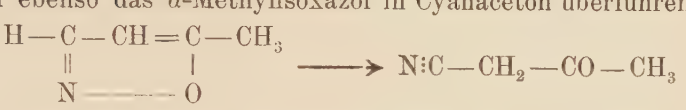
Noch bei einem anderen, dem Furazan nahestehenden Ringsystem, dem Isoxazol, zeigen die in γ-Stellung nicht substituierten Derivate eine ganz analoge Aufspaltbarkeit. So läßt

[1] Wolff, A. 260, 96; Wolff u. Gans, B. 24. 1165.

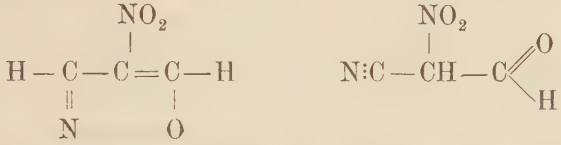
[2] Palazzo u. Tamburello, G. 37. (I) 8.

sich nach den Untersuchungen von Claisen[1] das Isoxazol selbst durch Alkalien glatt in Cyanacetaldehyd

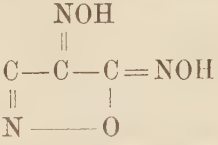
und ebenso das α-Methylisoxazol in Cyanaceton überführen:[2]



Daß eine solche Isomerisation auch ohne die Einwirkung von Alkalien vor sich geht, haben H. B. Hill und Hale[3] am β-Nitroisoxazol zeigen können, welches schon durch Wasser in der Kälte zum Cyan-nitro-acetaldehyd aufgespalten wird



Die vollkommen analoge Reaktion der Metafulminursäure läßt als wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer Konstitution die Formel des

β-Isonitroso-α-isoxazolonoxims 

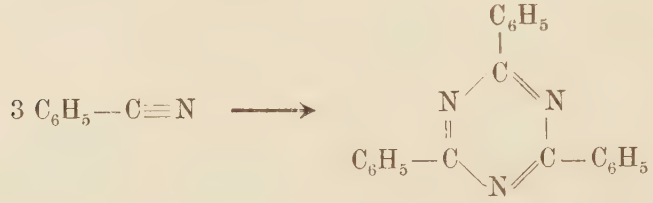
erscheinen.

Diese Formulierung steht nicht nur in vollkommenem Einklang mit allen Eigenschaften der Säure, sondern sie erklärt auch aufs Beste ihre Bildungsweise durch Polymerisation der Knallsäure.

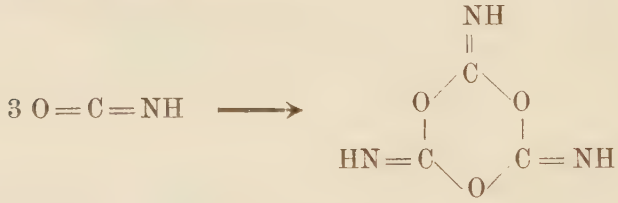
Wie zu erwarten war, verläuft diese Polymerisation bei einem Methylenderivat, dessen zweiwertiges Kohlenstoffatom das stärkste Sättigungsbestreben besitzen wird, in vollkommen anderer Weise als bei ungesättigten Verbindungen mit vierwertigem Kohlenstoff. Wie aus den Beispielen der Cyansäure, der Nitrile, des Formoxims und neuerdings des Formonitril-

[1] B. 36. 3666; 42. 59. [2] B. 25. 1787. [3] Amer. Chem. Journ. 29, 272.

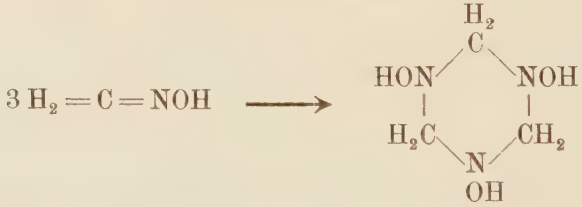
oxydes hervorgeht, finden alle diese Körper einen stabilen Endzustand in der Bildung von symmetrischen Sechsringen, wobei sich immer die beiden Atome, deren gegenseitige Bindung zu keinem vollständigen Valenzausgleich führt, an der Ringbildung beteiligen. So erscheinen die Polymerisationen des Benzonitrils zum Kyaphenin



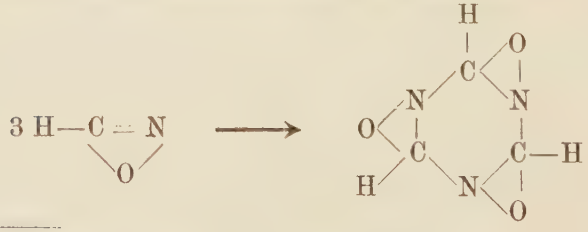
der Cyansäure zum Cyammelid



des Formoxims zu Trioxymidomethylen[1]

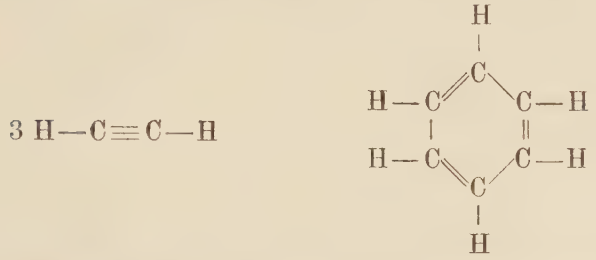


und endlich des Formonitriloxyds zum Trifulmin[2]



[1] R. Scholl, B. 24. 573. [2] H. Wieland, B. 42. 804.

alle nur als die vollkommenen Ebenbilder der bekannten Synthese des Benzols aus dem stark ungesättigten Acetylen

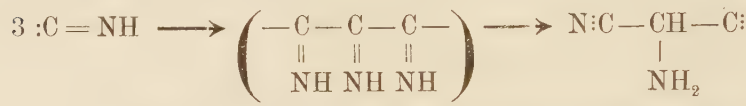


welche sich nur graduell durch die hohe Temperatur, bei welcher ein solcher Valenzausgleich eintritt und durch die Beständigkeitszone des Polymerisationsproduktes von den obigen Reaktionen unterscheidet.

Ganz im Gegensatz dazu erscheint bei den Methylenderivaten der Gehalt an freier Valenz auf das zweiwertige Kohlenstoffatom konzentriert und dieses zeigt infolgedessen die Tendenz, durch Addition von zwei Molekülen an die beiden freien Valenzen am Kohlenstoff zunächst selbst in den gesättigten Zustand überzugehen, wodurch im Falle der Knallsäure

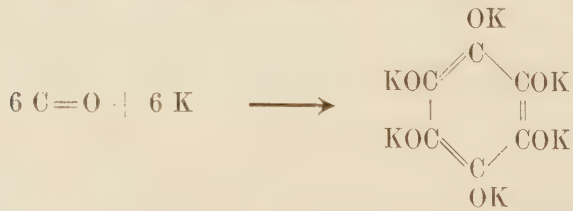
ein ebenfalls noch ungesättigtes Zwischenprodukt entsteht, das nun durch intermolekularen Valenzausgleich einen stabileren Zustand zu erreichen sucht, den es naturgemäß nicht in dem energiereichen System des Trimethylenringes (vgl. oben S. 52), sondern in dem beständigen Fünfring des Isoxazols finden wird:

Die längst bekannte Polymerisation der Blausäure, welche zum Aminomalonitril[1] führt, verläuft zweifellos in derselben Weise unter Bildung eines labilen Zwischenproduktes, dessen Valenzverteilung in diesem Falle auch ohne Ringbildung einen Ausgleich zuläßt:



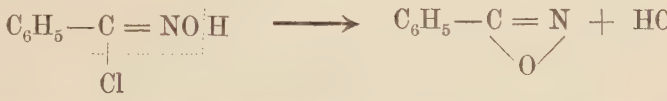
Diese vollkommen analoge Art der Polymerisation zeigt aufs neue die nahe Verwandtschaft der Knallsäure mit der Blausäure, welche ja längst an einer Reihe charakteristischer Eigenschaften nachgewiesen worden ist. Bei der geringen Zahl der bisher bekannten, echten Methylenderivate, scheint diese Reaktion wenigstens vorläufig auf die beiden erwähnten Fälle beschränkt, da der Mechanismus der Polymerisation bei den Isonitrilen R—N = C: noch nicht aufgeklärt ist. Dagegen weisen die verschiedenen Verbindungen des Kohlenoxyds mit den Metallen auf die gleiche Tendenz zur Bildung von Kohlenstoffketten hin. Diese bleibt aber nicht wie bei der Knallsäure und Blausäure bei der Aneinanderlagerung von drei Molekülen stehen,

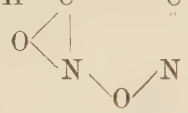
da diesem System die Möglichkeit eines intermolekularen Valenzausgleiches fehlt, sondern es bildet sich entweder, wie im Falle des Nikeltetracarbonyls ein beständiger Fünfring, oder es treten gleich sechs Moleküle wie im Kohlenoxydkalium zum Benzolring zusammen:



[1] R. Wippermann B. 7. 767; 12. 2162; vgl. auch Nef A. 287. 347.

Eine neue Bildungsweise der Metafulminursäure aus Formylchloridoxim und der berechneten Menge Soda gestattete, dieselbe in beliebigen Mengen bequem darzustellen. Diese Reaktion war insoferne überraschend, als die substituierten Hydroxamsäurechloride bei der Einwirkung von Soda in Nitriloxyde übergehen



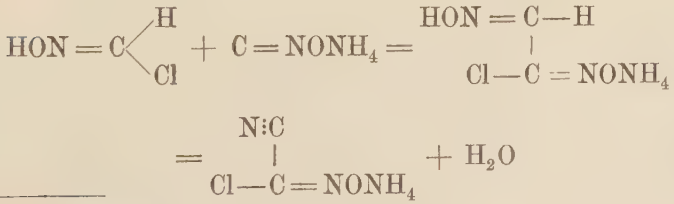
Es wurde daher in diesem Falle die Bildung des Formonitriloxydes oder seines bimolekularen Polymerisationsprodukte, des Furoxans  erwartet.

Die Einwirkung der Soda beruht aber hier lediglich auf einer Spaltung des Formylchloridoxims in Chlorwasserstoff und Carbyloxim

welches sich in der wäßrigen Lösung so rasch polymerisiert, daß es sofort als Metafulminursäure erhalten wird.

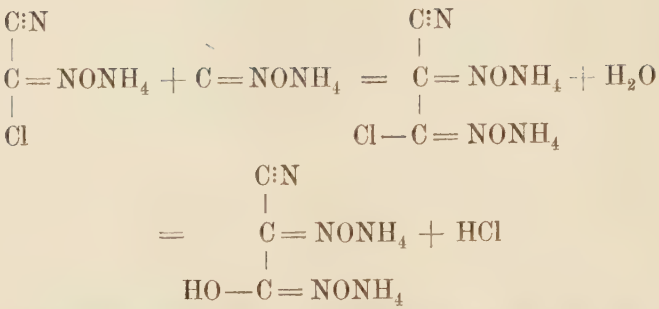
Es war nun höchst unwahrscheinlich, daß die Einwirkung von Ammoniak auf Formylchloridoxim in so ganz anderer Weise verlaufen sollte, wie Nef[1] bei der Bildung der Cyanisonitroso-acethydroxamsäure annimmt:

I.



[1] A. 280. 327.

II.



Es konnte denn auch gezeigt werden, daß auch hier zuerst die Metafulminursäure entsteht, so daß die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure und mit ihr die Ehrenbergschen Substanzen nur als sekundäre Umwandlungsprodukte des eigentlichen Polymerisationsproduktes der Knallsäure, der Metafulminursäure, zu betrachten sind.

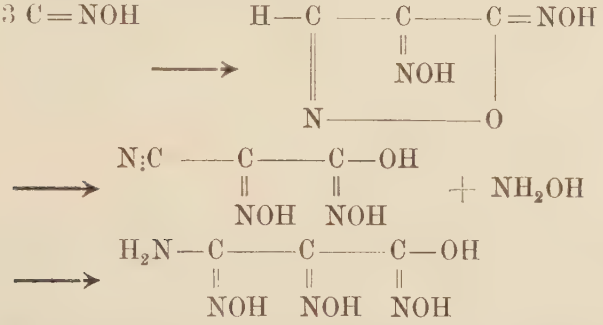
5. Formylchloridoxim und Hydroxylamin.

Mit der Erkenntnis, daß das Formylchloridoxim durch Hydroxylionen stets in derselben Weise verändert wird — nämlich unter Spaltung in Chlorwasserstoff und Knallsäure und Polymerisation der letzteren zur Metafulminursäure — war auch die Aufklärung des Reaktionsverlaufs zwischen Formylchloridoxim und Hydroxylamin ermöglicht.

Die bei dieser Reaktion in Form eines kristallisierten Chlorhydrats isolierte Verbindung wurde auf Grund ihrer weiteren Umsetzungen mit Sicherheit als Isonitroso-malonhydroxamsäure-amidoxim erkannt.

Mit dieser Formulierung ist auch ihre Entstehung vollkommen klargestellt. Das Hydroxylamin wirkt in erster Phase lediglich als Alkali, genau wie Soda und Ammoniak, und gibt Veranlassung zur Bildung der Metafulminursäure, die unter dem Einfluß des überschüssigen Hydroxylamins sofort

zur Cyanisonitroso-acethydroxamsäure isomerisiert wird. Diese addiert dann an der Nitrilgruppe ein Molekül Hydroxylamin, eine ganz allgemeine Reaktion der Säurenitrile, welche von Tiemann[1] aufgefunden und zur Darstellung zahlreicher Amidoxime angewandt wurde und die nach neueren Untersuchungen von Steinkopf[2] mit besonderer Leichtigkeit und fast momentan bei negativ substituierten Nitrilen verläuft. Die verschiedenen Stadien der Reaktion, von der Spaltung des Formylchloridoxims an, sind daher folgende:



Diese Bildungsweise der Substanz konnte dadurch experimentell sichergestellt werden, daß ihre Darstellung aus Metafulminursäure und Hydroxylamin gelang.

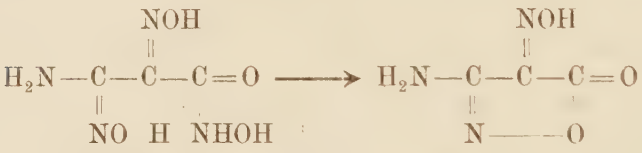
Der neue Körper ist zugleich Amidoxim und Hydroxamsäure und zeigt demnach die Eigenschaften beider Körperklassen, welche allerdings in mancher Beziehung, wie in der Bildung farbiger Eisen- und Kupfersalze sehr ähnlich sind. Als Amidoxim bildet er ein beständiges Hydrochlorid und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Daneben zeigt er auch stark saure Eigenschaften; er zersetzt Carbonate und tritt in alkoholischer Lösung auch mit Ammoniak zu einem Salz zusammen. Charakteristisch für den Körper ist die außerordentlich leicht und glatt erfolgende Abspaltung von Hydroxylamin, wobei nicht die Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure regeneriert wird, sondern ein neues Isomeres der Knallsäure entsteht, eine lebhaft rot gefärbte, explosive Säure von der

[1] B. 17. 128. [2] B. 40. 1635. B. 41. 1044. 3566.

Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$. Diese Abspaltung findet langsam in den Lösungen des Chlorhydrats oder der Alkalisalze des Amidoxims schon in der Kälte statt, sehr rasch dagegen beim Erwärmen. Eine fast quantitative Spaltung nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_4N_4 \cdot HCl = C_3H_3O_3N_3 + NH_2OH \cdot Cl$$

läßt sich durch Kochen des Chlorhydrats mit Eisessig erreichen. Die neue Säure besitzt die Konstitution des β-Isonitroso-γ-amido-isoxazolons und ihre Entstehung wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



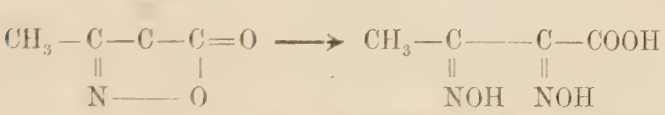
Diese Neigung zur Abspaltung von Hydroxylamin scheint auf einer, durch die drei α-ständigen Oximidogruppen erzwungenen Konfiguration des Moleküls zu beruhen, welche eine besondere Disposition zum Ringschluß hervorruft. Im Gegensatz zum Isonitrosokörper ist nämlich die einfache Malon-amidoxim-hydroxamsäure $H_2N-C(NOH)-CH_2-C(NOH)-OH$ von H. Modeen[1] vollkommen beständig.

Durch kaustische Alkalien oder Barytwasser wird der Isoxazolonring schon in der Kälte aufgespalten, wobei die farblosen Salze der Amidoxim-isonitroso-malonsäure entstehen:

Diese Aufspaltbarkeit der Isonitroso-isoxazolone zu den Glyoximcarbonsäuren ist eine längst bekannte Erscheinung und wurde zuerst von Nußberger[2] am Methylisonitroso-

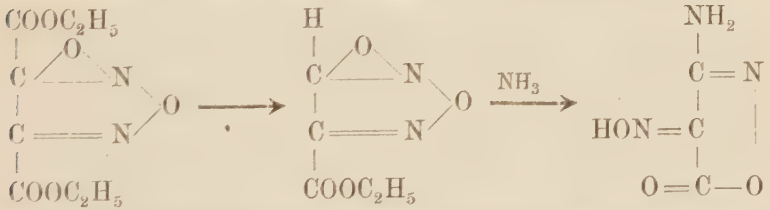
[1] B. 24. 3437. [2] B. 25. 2144 u. 2149.

isoxazolon mit Sicherheit erkannt, dessen rote Salze durch überschüssiges Alkali in die farblosen der Methylglyoximcarbonsäure übergehen



Diese Säuren zeigen nun je nach ihrer Konfiguration und der Art der Substituenten eine mehr oder weniger große Neigung, wieder in ihre inneren Laktone, die Isoxazolone, überzugehen, so daß sie häufig nur in Form ihrer Salze existenzfähig sind. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Hydroxamsäure zeigt die entsprechende Carbonsäure, das Aufspaltungsprodukt des Isoxazolons, nicht die geringste Neigung zum Ringschluß, was vielleicht auf eine verschiedene Stellung der Oximgruppen in den beiden Körpern schließen läßt.

Einen einwandfreien Beweis für die Struktur des Isonitrosomalonsäure-amidoxims brachten H. Wieland und E. Gmelin[1] bei, welche demselben Amidoisonitroso-isoxazolon auf einem ganz anderen Wege, nämlich beim Abbau des Furoxandicarbonesters begegnet waren. Dieser ließ sich beim Behandeln mit Ammoniak — wahrscheinlich unter Zwischenbildung des Monoesters — nach dem Schema



in das rote Isoxazolon überführen. Die bei der Aufspaltung desselben erhaltene Säure — die Amidoxim-isonitroso-malonsäure — ging beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Kohlensäureverlust in Acetyl-cyanformamidoxim über.

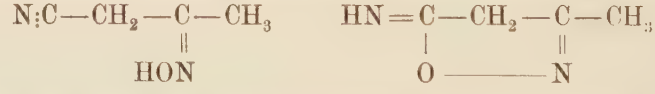
[1] A. 367. 83.

woraus ihre Konstitution und damit auch die der ganzen Reihe mit Sicherheit hervorgeht.

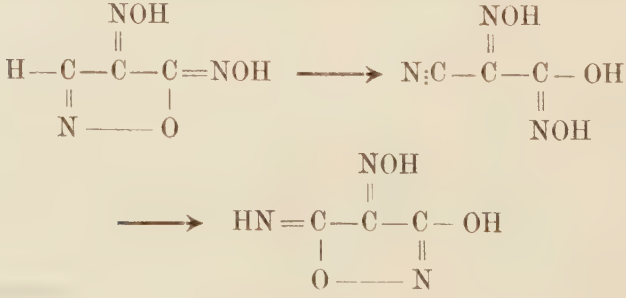
Es sei noch erwähnt, daß beim Erwärmen der Metafulminursäure mit Soda oder Ammoniak ebenfalls eine rote Säure entsteht, welche dem eben behandelten Isonitroso-amido-isoxazolon zum Verwechseln ähnlich sieht, aber nicht damit identisch ist. Die nähere Untersuchung des Körpers steht zwar noch aus, doch ergibt sich aus seinen Eigenschaften mit ziemlicher Sicherheit, daß er mit dem obigen Isoxazolon (II) isomer ist und die Struktur des β-Isonitroso-γ-oxyisoxazolonimids (I) besitzt.

(I) (II)

Seine Entstehung erklärt sich in gleicher Weise, wie die eines Isoxazolons aus Cyanacetoxim beim Kochen mit Wasser[1]



indem die Metafulminursäure über die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure in ein isomeres Isoxazolon übergeht:



[1] Burns, J. f. pr. ch. 47. 126.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt in alkalischer Lösung mit größter Leichtigkeit, jedoch wird er durch kaustische Alkalien sofort aufgespalten. Das bei der Ringöffnung entstehende Malonamidderivat

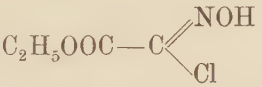
steht jedenfalls auch in naher Beziehung zu den Ehrenbergschen Körpern,[1] welche ja unter ähnlichen Bedingungen aus der Cyanisonitroso-acethydroxamsäure hervorgehen. Darüber wird wohl die Fortsetzung der vorliegenden Untersuchung Klarheit schaffen.

Experimenteller Teil.

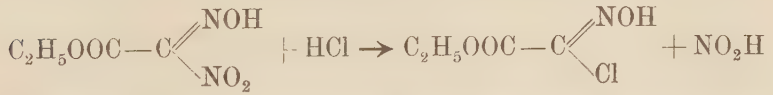
I. Über Methylnitrosolsäure und verwandte Verbindungen.

Chlor-isonitroso-essigester und Hydroxylamin.

Chlor-isonitroso-essigester.



Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Oxalesteroxyamidoxims, der Chlorisonitroso-essigester, wurde nach Jovitschitsch[2] durch Eintragen von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung von Acetessigester, Spaltung des Isonitrosoacetessigesters $CH_3—CO—C(:NOH)—COOC_2H_5$ mit Salpetersäure und Zersetzung der entstandenen Essigesternitrolsäure mit starker Salzsäure

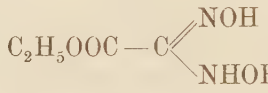


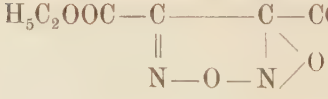
dargestellt. Da trotz genauer Einhaltung der Vorschrift die

[1] J. f. pr. Ch. 30. 55. [2] B. 39. 784.

Ausbeute bei weitem nicht die von der Theorie geforderte erreichte, wurde versucht, dieselbe durch verschiedene Abänderungen der Versuchsbedingungen zu verbessern, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Immerhin war das erhaltene Produkt für die weiteren Umsetzungen sofort genügend rein.

Oxalester-oxyamidoxim.



Zu einer ätherischen Lösung von 5 g Chlorisonitrosoessigester läßt man unter guter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch eine Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (aus 4,8 g sorgfältig getrocknetem salzsaurem Hydroxylamin und 1,5 g Natrium in 40 g wasserfreiem Methylalkohol) langsam zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach und nach gelblich unter beständiger Abscheidung von Hydroxylaminchlorhydrat, das sich aber mit zunehmender Alkoholmenge zum Teil wieder löst. Um dasselbe möglichst vollständig zu entfernen, gibt man nach Beendigung der Reaktion noch etwa das gleiche Volumen absoluten Aethers zu und läßt dann noch drei Stunden bei 0° stehen. Die klar gewordene Lösung wird nun filtriert, zweimal mit Aether nachgewaschen und im Vakuum mit Capillare anfangs bei 30°, zuletzt bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Der schwach grün gefärbte Rückstand, aus dem im Vakuum beständig Gasblasen entweichen, wird sofort in absolutem Aether aufgenommen, von dem ungelöst Gebliebenen (salzsaures Hydroxylamin!) rasch abgesaugt und die Aetherlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, die man zweckmäßig durch Anwendung eines Luftrührers beschleunigt. Die zurückbleibenden Kristalle sind stets von einem Öl begleitet, welches die Eigenschaften des Furoxandicarbonesters  besitzt. Sie werden mit

einem Gemisch von Chloroform und wenig Gasolin verrieben, scharf abgesaugt, mit einer ebensolchen Mischung gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,6 g.

Während der so gereinigte Körper im Vakuum über Schwefelsäure vollkommen beständig ist und sich selbst an der Luft mehrere Tage unverändert hält, zersetzt sich das mit öligen Beimengungen behaftete Rohprodukt besonders im Vakuum außerordentlich leicht, weshalb seine Isolierung lange Zeit nicht gelang. Versucht man den oben erhaltenen Rückstand der Aetherlösung durch Stehenlassen im evakuierten Exsiccator zur Kristallisation zu bringen, so verwandelt er sich unter schwacher Gasentwicklung (Geruch nach Blausäure!) bald vollständig in ein öliges Produkt, welches schon nach 24 Stunden keine Reaktion des Oxyamidoxims mehr zeigt.

Zur Analyse wurde der Körper aus einem Gemisch von Chloroform und Aether (4 : 1) in Portionen von 0,2 g unter möglichster Vermeidung von längerem Kochen umkristallisiert. Schneeweiße Schuppen, die sich ziemlich scharf bei 79—80° zersetzen. Bei langsamem Verdunsten einer Chloroformlösung erhält man glänzende, durchsichtige Rhomboëder von 1—2 mm Kantenlänge.

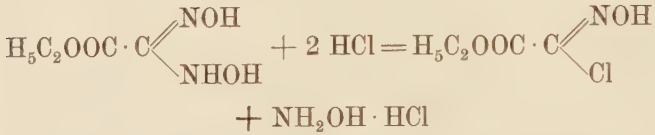
0,1524 g Sbst.: 0,1828 g CO_2 und 0,0755 g H_2O. — 0,1368 g Sbst.: 23,6 ccm N (19° und 711 mm)

$C_4H_8O_4N_2$ Ber. C 32,43 H 5,40 N 18,91
Gef. C 32,71 H 5,54 N 18,81

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigester, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Gasolin und Benzol.

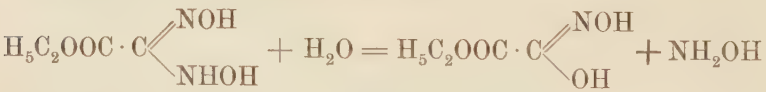
Alle charakteristischen Eigenschaften der Oxyamidoxime finden sich auch bei diesem Vertreter: eine prachtvoll dunkelblaue Farbreaktion mit Eisenchlorid, ein rotbraunes voluminöses Kupfersalz, intensiv blutrote Färbung beim Versetzen mit Natronlauge, endlich das Auftreten einer dunkelbraun-grünen Farbe beim Erwärmen mit Soda oder Ammoniak. Aus Silberlösungen wird sofort Metall ausgeschieden, dagegen wird Fehlingsche Lösung nicht reduziert.

Ein Chlorhydrat des Oxalester-oxyamidoxims läßt sich auch aus der ätherischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure nicht gewinnen. In saurer Lösung wird der Körper schon in der Kälte rasch zersetzt. Die Spaltung mit Salzsäure bei Ausschluß von Wasser führt in der Hauptsache wieder zu den Ausgangsmaterialien:



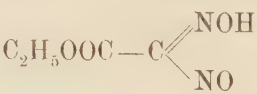
Eine mit der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure versetzte Aetherlösung des Oxyamidoxims zeigte nach dem Eindampfen im Vakuum die bekannten Reaktionen des Hydroxylamins mit Fehlingscher Lösung, Quecksilberoxyd und Kupferacetat. Der kristallisierte Rückstand gab mit Eisenchlorid nicht mehr die blaue, sondern eine rote Färbung. Durch Extrahieren mit Aether ließ sich daraus Chlorisonitrosoessigester vom Sch. P. 78° erhalten, der nach dem Versetzen mit Hydroxylaminlösung (einer mit einigen Tropfen Soda versetzten Lösung von überschüssigem Chlorhydrat) wieder die blaue Eisenchloridreaktion des Oxyamidoxims lieferte.

Hier, wie bei der langsamen Zersetzung des freien Oxalester-oxyamidoxims, tritt ein Körper auf, welcher mit Eisenchlorid nach Art der Hydroxamsäuren eine intensive Rotfärbung entstehen läßt, was vielleicht auf eine hydrolytische Abspaltung der Hydroxylamingruppe



hindeutet.

Essigester-nitrosolsäure.



Die Darstellung des Kaliumsalzes der Essigesternitrosolsäure wurde nach der von H. Wieland[1] bei der Aethylnitrosolsäure angewandten Methode durch Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das in Alkohol gelöste Oxyamidoxim versucht. Trotz verschiedenster Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es nicht, ein Verfahren zur Darstellung des Salzes auszuarbeiten.

Bei einem Versuch in Aethylalkohol (worin das Kaliumsalz schwerer löslich zu sein scheint) wurde in äußerst geringer Menge ein schön blaues Salz erhalten und zwar unter folgenden Versuchsbedingungen:

0,2 g Oxyamidoxim wurden in 3 ccm Aethylalkohol in der Wärme rasch gelöst und dazu unter kräftigem Schütteln 10 Tropfen 20prozentiges, alkoholisches Kali zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich unter starker Erwärmung und Ammoniakentwicklung tief schwarz-grün. Es wurde sofort gekühlt, worauf sich, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, das blaue Salz in winzigen Kriställchen ausschied.

Trotz genauer Einhaltung dieser Bedingungen und trotz Impfens der Lösungen mit dem isolierten Salz wurde bei einer Reihe von Versuchen nur eine geringe Menge Kaliumsalz erhalten (0,2 g aus 3 g Oxyamidoxim), das durch einen gelben Körper — wahrscheinlich das Kaliumsalz der Azaurolsäure — verunreinigt war, der sich auch durch Umkristallisieren nicht abtrennen ließ.

Die blaue Lösung des Kaliumsalzes gibt mit Silbernitrat einen lehmgelben, kristallisierten Niederschlag (Unterschied von Methylnitrosolsäure! vgl. S. 88).

Es wurde nun versucht, wenigstens das Silbersalz in reiner Form zu gewinnen, in ähnlicher Weise, wie dies Wieland und Bauer[2] bei der Benznitrosolsäure gelungen ist. Die Lösung des Oxyamidoxims in Aether wurde mit verdünntem Ammoniak oder Sodalösung kräftig durchgeschüttelt, bis auf weiteren Zusatz derselben keine Färbung mehr ein-

[1] A. 353. 93. [2] B. 39. 1483.

trat. Die blaugrünen bis braungrünen alkalischen Auszüge wurden mit Ausnahme der letzten, deren Farbe meist braunrot war, vereinigt, unter guter Kühlung mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure versetzt und jedesmal sofort mit Aether ausgeschüttelt. Die smaragdgrüne Aetherlösung der Nitrosolsäure wurde hierauf mit kleinen Portionen sehr verdünnter Ammoniaklösung versetzt, solange diese noch die dunkle Farbe des Ammoniaksalzes annahmen. Die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks wurde zusammen mit dem gelösten Aether im Vakuum mit Capillare entfernt und die Lösung vorsichtig unter Kühlung mit 10 prozentiger Silbernitratlösung versetzt, bis sie farblos geworden war. Das in lehmgelben Flocken ausfallende Silbersalz wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zur Gewinnung von Analysensubstanz wurden mehrere Vorfällungen gemacht, die bei verschiedenen Darstellungen scharlachrot bis zinnoberrot gefärbt waren. Trotzdem wurden keine annähernd stimmenden Analysenresultate erhalten. Die am nächsten liegenden Werte seien hier angegeben:

0,1476 g Sbst.: 16,8 ccm N (20°, 716 mm). — 0,1885 g Sbst.: 0,1039 g AgCl. — 0,2480 g Sbst.: 0,1346 g AgCl.

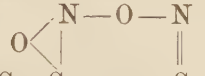
$C_4H_5N_2O_4Ag$. Ber. N 11,06, Ag 42,69
Gef. N 12,17, Ag 41,49, 40,86.

Lehmgelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen ohne Knall, löst sich schwierig in verdünntem Ammoniak, leicht in der konzentrierten Base und in verdünnter Salpetersäure; beim Übergießen mit Säuren tritt intensiver Geruch nach Blausäure auf.

Die Umsetzung des Silbersalzes mit Jod lieferte einen sicheren Beweis für seine Konstitution, indem sie, vollkommen analog wie bei der Benznitrosolsäure,[1] zum Oxalesternitriloxyd beziehungsweise zu dessen Polymerisationsprodukt, dem Furoxandicarbonester führt.

[1] B. 39. 1487.

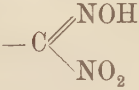
0,5 g des gelben Silbersalzes wurden in Aether suspendiert und dazu eine Lösung von 0,25 g Jod in wenig Aether unter Kühlung langsam zugetropft. Die Farbe des Jods verschwand beim Umschütteln momentan und über der Flüssigkeit ließ sich das gebildete Stickoxyd (bezw. NO_2) durch die Bläuung von Jodkaliumstärkepapier nachweisen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel von dem charakteristischen Geruch des Furoxandicarbonesters. Auf Zusatz von verdünntem Ammoniak entstanden sofort die gelblich-



weißen Flocken des Amids $H_2NOC—C \quad C—CO.NH_2$; nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser zeigte dasselbe unscharf einen Schmelzpunkt zwischen 212° und 215°, während die reine Substanz, je nach der Art des Erhitzens, bei 215 bis 224° schmilzt.[1]

Die Reduktion des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff führt zu dem unten beschriebenen Oxalesteramidoxim, welches durch seine charakteristische Eisenchloridfärbung, sowie durch die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen wurde.

Oxydation. Die ammoniakalische Lösung der Nitrosolsäure reagiert mit Permanganat erst nach dem Ansäuern und zwar unter lebhafter Gasentwicklung. Die in geringer Menge



entstandene Nitrolsäure $C_2H_5OOC—C$ gibt sich durch die Rotfärbung mit Soda zu erkennen.

Abbau der Essigesternitrosolsäure.

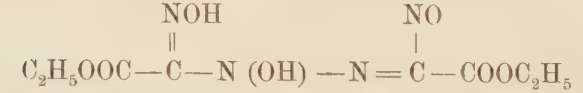
Durch fixes Alkali wird die Nitrosolsäure schon in der Kälte rasch verändert. Eine Lösung von essigesternitrosolsaurem Kalium, dargestellt durch Schütteln des Silbersalzes mit der berechneten Menge Jodkalium in wäßriger Lösung,

[1] Vgl. Dissert. v. L. Sanper S. 72 u. A. 367. 88.

wurde unter Kühlung mit Barytwasser versetzt; fast augenblicklich fällt ein gelber, bald kristallinisch werdender Niederschlag aus, während sich die Lösung rasch entfärbt. Das gelbe Bariumsalz liefert beim vorsichtigen Zerlegen mit Säuren und sofortigem Ausschütteln mit Aether keine Spur einer Grünfärbung: es enthält daher weder unveränderte Essigesternitrosolsäure, noch durch Verseifung entstandene Methylnitrosolsäure. Die Spaltstücke der letzteren, Blausäure und salpetrige Säure, wurden in dem vollkommen farblosen Filtrat des Barytniederschlages gefunden; beim Ansäuern desselben ist die Blausäure sofort an dem heftigen Geruch zu erkennen, während die salpetrige Säure durch die kräftige Jodausscheidung aus angesäuerter Jodkaliumlösung nachgewiesen wurde. Das gelbe Bariumsalz löst sich in verdünnten Säuren unter Entwicklung von Kohlendioxyd (mit Barytwasser nachgewiesen), fällt aber auf Zusatz von Baryt wieder aus. Es enthält mithin Bariumcarbonat, durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstanden.

Über die, dem Bariumsalz zugrundeliegende Säure, welche beim Kochen mit Mineralsäuren ebenfalls Blausäure und salpetrige Säure abspaltet, wurde kein Aufschluß erlangt. Jedenfalls war das von Carbonat befreite gelbe Barytsalz ebensowenig ein einheitliches Produkt, wie ein daraus gewonnenes braungelbes Silbersalz von stark explosiven Eigenschaften.

Essigester-oxyazaurolsäure.



Die Erfahrungen bei der Darstellung des Silbersalzes der Essigesternitrosolsäure wiesen schon darauf hin, daß die Einwirkung von Ammoniak oder Soda auf das Oxalesteroxyamidoxim nicht ausschließlich unter Bildung von Nitrosolsäure und Amidoxim verläuft, sondern daß wahrscheinlich auch dimolekulare Umwandlungsprodukte des Oxyamidoxims entstehen. Tatsächlich konnte auch die Essigesteroxyazaurol-

säure, entstanden aus Nitrosolsäure und unverändertem Oxyamidoxim

$$C_2H_5OOC—\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}—NO + HOHN—\overset{\overset{HON}{\|}}{C}—COOC_2H_5$$

$$= C_2H_5OOC—\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}—N(OH)—N=\overset{\overset{NO}{|}}{C}—COOC_2H_5 + H_2O$$

in Form ihres primären Ammoniaksalzes isoliert werden.

Die wie oben dargestellte smaragdgrüne Aetherlösung von Essigesternitrosolsäure, welche neben dieser auch in geringer Menge die Oxyazaurolsäure enthält, wird mit wenigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks versetzt, solange sich noch das Ammoniaksalz der letzteren als feines Kristallmehl abscheidet. Der im Aether und in der konzentrierten Ammoniaklösung suspendierte Niederschlag wird rasch abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1549 g Sbst.: 0,1893 g CO_2, 0,0762 g H_2O. — 0,1302 g Sbst.: 28,2 ccm N (18°, 724 mm)

$C_8H_{15}O_7N_5$. Ber. C 32,76, H 5,12, N 23,89
Gef. C 33,33, H 5,50, N 24,14

Eigenschaften: Zartes, gelblichweißes Pulver, das sich bei 96° zersetzt; bei raschem Erhitzen am Spatel verpufft es schwach unter Feuererscheinung.

In Alkohol und Aether ist es unlöslich, in Wasser löst es sich spielend mit intensiv braungelber Farbe; die Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion; mit Silbernitrat entsteht ein rotgelber, mit Barytwasser ein rein gelber Niederschlag. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird kein Jod ausgeschieden.

Beim Übergießen mit Alkalien oder beim Mischen mit Kalk entwickelt das Salz sofort Ammoniak.

Die freie Oxyazaurolsäure scheint außerordentlich unbeständig zu sein; selbst durch Kohlensäure wird sie sofort unter Gasentwicklung und Entfärbung der Lösung zersetzt. Mineralsäuren spalten Blausäure ab (am Geruch zu erkennen);

beim Erwärmen mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht nur Cyansilber, frei von Knallsilber.

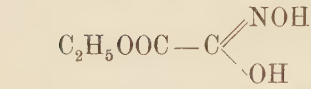
Die wäßrige Lösung des Ammoniaksalzes wird beim Erhitzen mit oder ohne Zusatz von Alkali rasch unter Gasentwicklung entfärbt. Die quantitative Zersetzung wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt und das erhaltene Gas, welches sich als reiner Stickstoff erwies, im Azotometer über Kalilauge (1 : 1) aufgefangen.

0,1306 g Sbst.: 11,3 ccm N (17° u. 724 mm).

Für 2 Atome Stickstoff: Ber. N 9,55, Gef. N 9,68

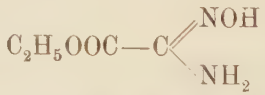
Die Spaltung verläuft daher wahrscheinlich unter Rückbildung des isomeren Azoxykörpers nach dem Schema:

Die bei der Zersetzung entstehende Hydroxamsäure



wurde nicht isoliert. gab sich aber mit Sicherheit zu erkennen durch die für diese Körperklasse charakteristischen Reaktionen: intensiv rote. auch in schwach saurer Lösung beständige Eisenchloridfärbung und ein in Essigsäure unlösliches, braungrünes Kupfersalz.

Oxalester-amidoxim.



Das bei der Darstellung des Ammoniaksalzes der Essigesternitrosolsäure nebenher entstehende Oxalesteramidoxim findet sich zum größten Teil nach dem beschriebenen Ausschütteln der Nitrosolsäure mit Ammoniak in der ätherisch-alkoholischen Lösung, welche ursprünglich das Oxyamidoxim enthielt. Durch Eindampfen derselben im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus absolutem Alkohol wird

es rein erhalten. In erheblicher Menge geht es aber auch mit in die wäßrig-ammoniakalische Lösung der Nitrosolsäure, aus der es, nach Entfernung der letzteren durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether, auf folgende Weise isoliert werden kann: die saure Lauge wird vorsichtig mit Soda neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; durch Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Ausfällen des mit in Lösung gegangenen Chlorammons mit Aether und Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Kristallisation erhält man das Amidoxim in langen, radial angeordneten Nadeln, die die ganze Schale durchziehen. Zur Analyse wird es aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert. Farblose glänzende Nadeln, die ziemlich scharf bei 101° schmelzen und sich von 175° an zersetzen.

0,2242 g Sbst.: 0,3032 g CO_2, 0,1282 g H_2O. — 0,1469 g Sbst.: 0,1982 g CO_2, 0,0861 g H_2O. — 0,2360 g Sbst.: 45,8 ccm N (18°, 717 mm).

$C_4H_8O_3N_2$. Ber. C 36,36, H 6,06, N 21,21
Gef. C 36,88, H 6,39, N 21,42
C 36,80, H 6,56;

Die Löslichkeit des Amidoxims in Aether ist sehr gering, in Alkohol, besonders in der Wärme, bedeutend; in Wasser löst es sich spielend; Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung im ersten Moment eine Blaufärbung, die rasch über Violett und Carmoisin in ein tiefes Braunrot übergeht; aus ammoniakalischer Silberlösung wird in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort metallisches Silber ausgeschieden unter Bildung eines Spiegels. Mit Silbernitrat entsteht ein gelbes Silbersalz, das sich in Salpetersäure und Ammoniak leicht löst, mit Kupferacetat ein in Essigsäure lösliches Kupfersalz. Das Pikrat der Base ist in Wasser löslich.

Gegen Soda scheint das Amidoxim unbeständig zu sein, da seine Isolierung dann niemals gelang, wenn bei der Azosynthese an Stelle von Ammoniak Soda angewandt wurde.

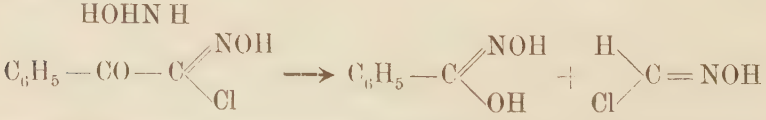
Chlorisonitroso-acetophenon und Hydroxylamin.

Wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt ist, gelang es nicht, die Reaktion mit Hydroxylamin im gewünschten Sinne zu leiten. Es erfolgt zwar in ätherischer Lösung momentan Umsetzung unter Ausscheidung des Chlorhydrats der Base, jedoch führt die Einwirkung — wie sich aus den zahlreichen, unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuchen ergab — stets zu Spaltungsstücken des erwarteten Benzoylkörpers.

Unter diesen wurde Benzhydroxamsäure sicher nachgewiesen.

Sie schied sich bei der Umsetzung der obigen Substanzen in konzentriert wäßriger Lösung aus und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser scharf den Schmelzpunkt 129°. Auch die sonstigen Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein: ziemlich löslich in Wasser, leicht in der Wärme, sehr leicht in Aether und Essigester, fast gar nicht in Benzol; die wäßrige Lösung reagiert sauer, gibt mit Kupferacetat und Silbernitrat weiße Niederschläge, von denen letzterer sich rasch schwärzt: mit sehr wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrote, mit mehr Eisenchlorid carmoisinrote Färbung, die mit verdünnter Salzsäure nicht verschwindet; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydroxylamin abgespalten (durch Reduktion von Fehlingscher Lösung nachgewiesen).

Mit der Abspaltung der Benzoylgruppe als Benzhydroxamsäure



wäre die weitere Einwirkung des Hydroxylamins auf die Umsetzung mit Formylchloridoxim zurückgeführt, deren Verlauf im II. Teil der Arbeit ausführlich behandelt ist. Da aber die Untersuchung jener Reaktion erst viel später ausgeführt wurde, konnten die dabei gewonnenen Erfahrungen noch nicht

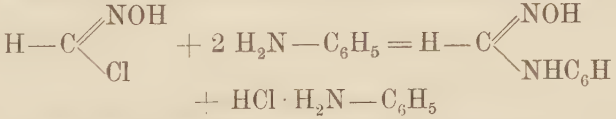
zur Aufklärung der hier vorliegenden Verhältnisse herangezogen werden. Jedoch sprechen viele der beobachteten Erscheinungen für eine solche Auffassung des Reaktionsverlaufs.

Während der Umsetzung von Chlorisonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin trat stets ein betäubender Geruch nach Blausäure auf, der zweifellos von Formylchloridoxim bezw. freier Knallsäure herrührte.

Die Reaktionen der auf diese Weise erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Kupferacetat waren dieselben, wie die der Metafulminursäure und ihrer Umwandlungsprodukte. Das rote Silbersalz lieferte beim Zerlegen mit Salzsäure eine in Aether lösliche Säure vom Zersetzungspunkt 114°, welche wahrscheinlich identisch mit der Nefschen Cyanisonitroso-acethydroxamsäure (Zrs.P. 118°) war.

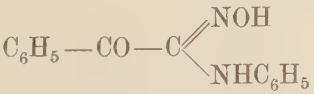
Allerdings wurde bei der gleichen Reaktion auch noch ein anderer Körper (in Wasser unlöslich, verpufft bei 124°) isoliert, der bei der Zersetzung neben Blausäure Benzoesäure lieferte. Damit ist erwiesen, daß der aromatische Rest nicht nur als Benzhydroxamsäure aus der Umsetzung hervorgeht.

Um zu prüfen, ob sich das Chlorisonitrosoacetophenon auch bei anderen Umsetzungen abweichend von den übrigen Hydroxamsäurechloriden verhalte, wurde es mit Anilin in Reaktion gebracht; dabei entsteht, genau in derselben Weise, wie nach Nef[1] aus Formylchloridoxim und Anilin Phenylisuretin



oder in analoger Reaktion das Acetylformanilidoxim[2] und das Acetanilidoxim,[3] auch hier das entsprechende Anilidoxim.

Benzoylformanilidoxim.



[1] A. 280. 318. [2] Ponzio, G. 37 (II) 65.

[3] H. Wieland, B. 40. 1679.

Zu einer ätherischen Lösung von 2 g Chlorisonitrosoacetophenon werden unter Kühlung 2 g Anilin, mit wenig Aether verdünnt, zugegeben; erst beim schwachen Erwärmen beginnt die Abscheidung von salzsaurem Anilin. Nach einstündigem Stehen wird filtriert, mit Wasser und Salzsäure ausgeschüttelt und die getrocknete Aetherlösung im Vakuum verdampft. Der gelbe Rückstand (2 g) ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus 80prozent. Alkohol analysenrein.

0,2074 g Sbst.: 0,5312 g CO_2 und 0,0957 g H_2O. — 0,2189 g Sbst.: 22,5 ccm N (14° und 712 mm)

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 70,00 H 5,00 N 11,66
Gef. C 69,85 H 5,16 N 11,43

Schwefelgelbe, durchsichtige Prismen, unlöslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, schwer in Benzol; Schmelzpunkt 142°; in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löslich; Eisenchloridreaktion: (in alkoholischer Lösung) dunkelgrün.

Chlorisonitrosoaceton und Hydroxylamin.

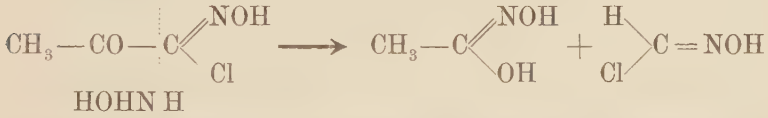
Isonitrosoaceton wurde nach der Vorschrift von Charrier[1] in guter Ausbeute erhalten und durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung nach Ponzio[2] in Chlorisonitrosoaceton verwandelt. Die nach diesem Verfahren dargestellten Präparate enthalten meistens unverändertes Isonitrosoaceton; man verfährt daher zweckmäßiger in der Weise, daß man das Isonitrosoaceton anstatt in Chloroform, worin das Rohprodukt ziemlich schwer löslich ist, in möglichst wenig Wasser löst und unter Eiskühlung etwas mehr als die berechnete Menge Chlor einleitet. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bereits in fester Form ab und wird durch Absaugen und Waschen mit wenig Eiswasser vollkommen rein (Sch.P. 109°)[3] erhalten, während der Rest aus Mutterlauge und Waschwässern durch Ausäthern gewonnen werden kann.

Bei raschem Einleiten des Chlors scheiden sich anfangs grüne Öltröpfchen aus, die sich aber rasch in die weißen

[1] G. 37. (II) 145. [2] G. 37. (II) 68. [3] Claisen A. 274. 98.

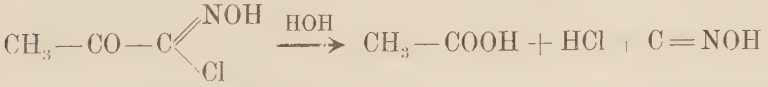
Kristalle des Chlorisonitrosoacetons verwandeln, so daß es nicht gelang, die grüne flüssige Modifikation zu isolieren oder in einem indifferenten Lösungsmittel aufzunehmen und ihre Umlagerungsgeschwindigkeit messend zu verfolgen. Es handelt sich dabei zweifellos um dieselbe Erscheinung, wie sie O. Piloty[1] zuerst am Acetaldoxim beobachtet hat; es entsteht zuerst ein echter Nitrosokörper, der sich erst in zweiter Phase in den beständigeren Isonitrosokörper umlagert:

Die Umsetzung mit Hydroxylamin vollzieht sich unter denselben Erscheinungen wie beim Chlorisonitroso-acetophenon. Die Aetherlösung, welche durch Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Chlorisonitrosoaceton erhalten wurde, gab dieselbe blaurote Eisenchloridreaktion und ebenso mit Silbernitrat einen roten Niederschlag wie oben, so daß wahrscheinlich auch hier eine analoge Spaltung eintritt:



Acethydroxamsäure wurde zwar nicht gefunden, dagegen gelang der Nachweis der Knallsäure, welche sich während der Reaktion schon durch ihren heftigen Geruch zu erkennen gibt, durch die Isolierung von Knallsilber.

Es konnte auch gezeigt werden, daß Chlorisonitrosoaceton selbst schon in der Kälte beim Stehen mit Salpetersäure und Silbernitrat die nämliche Spaltung an der Carbonylgruppe erleidet:



Das Knallsilber wurde aus dem Gemisch mit Chlorsilber durch Auskochen mit viel Wasser in den charakteristischen,

[1] B. 35. 3105. [2] B. 20. 639.

feinen Nadeln erhalten, die beim Erhitzen heftig explodierten und mit konzentrierter Salzsäure Hydroxylamin lieferten.

Das Reaktionsgemisch zwischen Hydroxylamin und Chlorisonitrosoaceton enthielt außer den erwähnten Spaltstücken noch unverändertes Hydroxamsäurechlorid und einen farblosen, in Wasser schwer löslichen Körper vom Zrs.P. 174°, welcher sich als Chlormethylglyoxim $CH_3-C(:NOH)-C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix}$ erwies; durch Vergleich seiner Eigenschaften und Mischprobe mit einem nach Sandmeyer[1] dargestellten Präparat wurde seine Identität mit diesem Körper sicher festgestellt.

Bei Anwendung eines großen Überschusses von Hydroxylamin (3 bis 4 Mol. auf 1 Mol. Chlorisonitrosoaceton) reagiert dieses mit dem Chlormethylglyoxim in normaler Weise

$$CH_3-C(:NOH)-C\begin{matrix}NOH\\Cl\end{matrix}$$

$$+\ 2\ H_2NOH = CH-C(:NOH)-C\begin{matrix}NOH\\NHOH\end{matrix} + NH_2OH\cdot HCl$$

und man erhält dabei eine Lösung, welche alle Reaktionen der Oxyamidoxime zeigt: dunkelblaue Eisenchloridfärbung, rotbraunes Kupfersalz, rote Färbung mit Lauge, die beim Erwärmen unter Gasentwicklung verschwindet; mit Soda und Ammoniak nimmt die Lösung allmählich eine dunkelbraungrüne Farbe an, die beim Ansäuern in die smaragdgrüne der Nitrosolsäuren umschlägt.

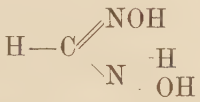
Von fertig gebildetem Chlormethylglyoxim ausgehend, wurde versucht, das Oxyamidoxim zu isolieren, jedoch trat beim Eindampfen seiner ätherischen Lösung im Vakuum allmählich Zersetzung ein. Beim Versuch, durch Oxydation der wäßrigen Lösung des Oxyamidoxims mit unterbromiger Säure die Nitrosolsäure $CH_3-C(:NOH)-C\begin{matrix}NOH\\NO\end{matrix}$ zu erhalten, zeigte sich deren Bildung durch eine intensiv grüne Färbung an.

[1] B. 20. 639.

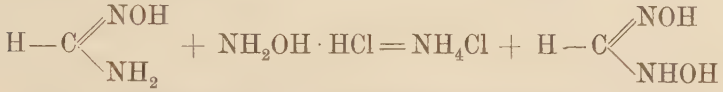
Als Endprodukt der Reaktion schied sich ein farbloser Körper (Zrs. P. 178°) aus, vermutlich ein Polymerisationsprodukt des Nitrosokörpers, der nicht weiter untersucht wurde.

Umsetzungsprodukte des Formamidoxims.

Formoxyamidoxim (Oxyisuretin).



Dieser Körper bildet sich in glatter Reaktion durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Formamidoxim nach der Gleichung:



Das Formamidoxim, von seinen Entdeckern[1] „Isuretin" genannt, wurde nach der Vorschrift von Nef (A. 280. 320) dargestellt und zwar wurden je 60 g Cyankali mit der entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat auf einmal verarbeitet. Anstatt die wäßrige Lösung, wie Nef angibt, bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen, zog ich vor, dieselbe mit Capillare im Vakuum bei 30—35° zur Trockne einzudampfen. Der fein zerriebene und im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali scharf getrocknete Rückstand wird mehrmals mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen. Aus diesen Lösungen kristallisiert bereits die Hauptmenge des Isuretins in langen, federförmigen Blättchen, oder bei raschem Abkühlen in feinen weißen Nadeln aus und ist fast vollkommen rein: Schmelzpunkt 113—114°, während Nef 114—115° angibt.[2] Eine weitere Portion läßt sich noch bei raschem Eindampfen[3] der Mutterlaugen im Vakuum gewinnen und auch

[1] Lossen und Schifferdecker A. 166. 295.

[2] Lossen und Schifferdecker fanden den Schmp. bei 104 bis 105°.

[3] Gegen längeres Erwärmen mit Alkohol scheint der Körper sehr empfindlich zu sein, da sich die Lösungen beim Eindampfen im Vakuum immer braun färben und stark nach Ammoniak riechen.

diese zeigt, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigester, den richtigen Schmelzpunkt. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug stets 60% der Theorie.

10 g Formamidoxim werden in eine kalt gesättigte Lösung von 11,6 g salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol (50 g) eingetragen und in einem Wasserbad von 50—60° kurze Zeit erwärmt; aus der klaren Lösung scheidet sich nach kaum einer Minute Chlorammon ab. Noch rascher vollzieht sich die Reaktion beim Erwärmen im siedenden Wasserbad, jedoch ist dabei stets eine rasch zunehmende Gasentwicklung und das Auftreten eines blausäureähnlichen Geruches zu beobachten. Man erhält die Temperatur nach dem Beginn der Abscheidung noch ca. 1 Minute auf 60° (wobei keine Gasentwicklung auftreten soll), kühlt dann rasch ab und läßt noch einige Zeit im Kältegemisch stehen. Hierauf saugt man das Chlorammon ab und wäscht mit wenig kaltem Methylalkohol nach.

Die so erhaltene farblose, in dicker Schicht schwach gelb-grün erscheinende Lösung enthält das Formoxyamidoxim, wie die unten angegebenen, charakteristischen Reaktionen zeigen und kann direkt zur Darstellung des methylnitrosolsauren Kaliums weiterverarbeitet werden.

Außerdem enthält sie noch etwas Salmiak, dagegen kein Hydroxylamin mehr, wie ihr Verhalten gegen Fehlings Reagens (s. u.) beweist.

Das bei der Reaktion entstandene Chlorammon wurde durch Kristallform und Löslichkeit, durch das Verhalten beim Übergießen mit Lauge, sowie durch das Platinchlorid-Doppelsalz sicher identifiziert.

Reaktionen der Lösung: Ein Tropfen Eisenchlorid erzeugt eine äußerst intensive, tief dunkelblaue, bei sehr starker Verdünnung blaugrüne Färbung, die auch in saurer Lösung bestehen bleibt; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert; es entsteht ein hellrotbrauner, flockiger Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit dunkel färbt. Silberlösung wird auch ohne Ammoniakzusatz sofort reduziert. Mit Natronlauge färbt sich die Lösung intensiv rot und diese Farbe verschwindet schon

bei schwachem Erwärmen unter heftiger Gasentwicklung; mit Soda und Ammoniak entsteht eine braungrüne Färbung, die sich langsam vertieft; beim vorsichtigen Ansäuern dieser Lösung und sofortigen Ausschütteln mit Aether nimmt dieser eine prachtvoll smaragdgrüne Farbe an, die Farbe der Nitrosolsäure.

Barytwasser reagiert wie Natronlauge unter Bildung einer roten Lösung; nach einiger Zeit scheidet sich daraus ein gelbes Salz aus. Auf Zusatz vom alkoholischem Kali entsteht unter vorübergehender Rotfärbung die dunkle Lösung des nitrosolsauren Salzes, alkoholisches Ammoniak reagiert dagegen auch beim Erwärmen nicht; beim Verdünnen mit Wasser tritt dagegen sofort die charakteristische Färbung auf (Hydroxylionen!).

Versuche zur Isolierung des Formoxyamidoxims.

Die alkoholische Lösung des Oxyamidoxims zersetzt sich außerordentlich leicht, noch rascher seine wäßrige Lösung (vgl. S. 96), wie die stets auftretende Gasentwicklung und der betäubende Geruch nach Blausäure oder Knallsäure zeigen.

Beim Eindampfen einer methylalkoholischen Lösung im Vakuum scheiden sich Kristalle aus, die sich aber, noch bevor das Lösungsmittel vollkommen entfernt ist, unter Gasentwicklung zersetzen. Der gelbe Rückstand zeigt rote Eisenchloridreaktion.

Auch der Versuch, das salzsaure Salz des Oxyamidoxims zu isolieren, führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Es wurde zu diesem Zweck die Umsetzung zwischen Formamidoxim und Hydroxylaminchlorhydrat unter vollkommenem Ausschluß von Feuchtigkeit mit absolut trockenen Substanzen und Lösungsmitteln vorgenommen, durch Zusatz des halben Volumens Aether der Rest des gebildeten Salmiaks ausgefällt und nun die berechnete Menge alkoholischer Salzsäure (21%) mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch zugetropft. Anfangs schieden sich wenige Kristalle aus, die sich als Chlorammon erwiesen;

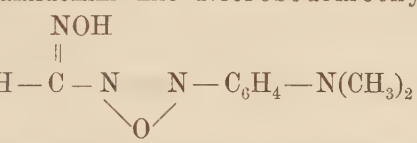
durch Zusatz von Aether oder Essigester wurden in geringer Menge schmierige Substanzen gefällt, die durch Reiben nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung traten dieselben Erscheinungen auf, wie bei der freien Base: es schieden sich anfangs Kristalle aus, die sich unter beständiger Gasentwicklung wieder zersetzten. Der schmierige Rückstand zeigte noch nach 24 Stunden im Vakuumexsikkator die blaue Eisenchloridreaktion, konnte aber auf keine Weise fest erhalten werden; beim Verreiben mit Essigester oder Aether hinterblieb salzsaures Hydroxylamin. Dampft man mit einem geringen Überschuß von alkoholischer Salzsäure ein, so zeigt der farblose kristallisierte Rückstand nicht mehr die blaue Eisenchloridreaktion des Oxyamidoxims, sondern eine rote, wahrscheinlich von Metafulminursäure herrührend; außerdem enthält der Rückstand viel salzsaures Hydroxylamin.

Da die gleichen Zersetzungsprodukte unter denselben Erscheinungen auch beim Eindampfen einer Lösung von Formylchloridoxim entstehen, ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß das Oxyamidoxim durch Salzsäure schon in der Kälte in salzsaures Hydroxylamin und Formylchloridoxim gespalten wird.

Die Zerlegung des Formoxyamidoxims in Knallsäure und Hydroxylamin

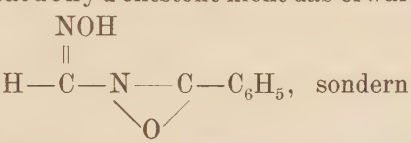
ließ sich, außer durch die schon wiederholt erwähnte Isolierung von Hydroxylamin, auch durch die Entstehung von Knallsilber beim Kochen seiner Lösung mit Silbernitrat und Salpetersäure sicher nachweisen. Allerdings wird dabei die Hauptmenge der Knallsäure, unter dem Einfluß des Hydroxylamins, zu Blausäure reduziert. Die explosiven Eigenschaften des erhaltenen Gemisches von Silbersalzen ließen aber keinen Zweifel, daß dasselbe auch zum Teil aus Knallsilber bestand.

Auch alle Versuche zur Darstellung kristallisierbarer Derivate des Formoxyamidoxims schlugen fehl. Das Pikrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Soda führte zu einem, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen, schwefelgelben Produkt (Schmp. unscharf bei 144°), das sich wahrscheinlich schon von einem Umwandlungsprodukt des Oxyamidoxims ableitet; beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol wird es zersetzt, wobei deutlich Geruch nach Isonitril (oder Knallsäureäther) auftritt. Mit Benzöesäureanhydrid reagiert das Oxyamidoxim nicht, ohne daß vollständige Zersetzung eintritt. Ein Versuch, das Formoxyamidoxim mit Nitrosodimethylanilin zu einem Körper



$$H-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-\underset{\diagdown O \diagup}{N \quad N}-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

zusammenzulegen, führte ebenfalls zu keinem kristallisationsfähigen Produkt. Mit Benzaldehyd entsteht nicht das erwartete Kondensationsprodukt



$$H-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-\underset{\diagdown O \diagup}{N \text{---} C}-C_6H_5,$$

sondern es tritt schon in der Kälte die oben erwähnte Spaltung in Knallsäure und Hydroxylamin ein; letzteres findet sich als Benzaldoxim in dem Reaktionsgemisch.

Die wäßrige Lösung des Oxyamidoxims wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzaldehyd 4 Stunden — anfangs unter Kühlung — geschüttelt; beim Öffnen der Flasche entströmt unter ziemlichem Druck ein betäubend nach Knallsäure riechendes Gas, während der Geruch des Benzaldehydes vollständig verschwunden ist. Die in der Flüssigkeit suspendierten Öltröpfchen wurden ausgeäthert und durch die Spaltung in Benzaldehyd und Hydroxylamin als Benzaldoxim nachgewiesen: nach kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fehlingsche Lösung sofort reduziert, während sie

vorher nur einen grünen Niederschlag liefert; zugleich tritt unverkennbar der Geruch des Benzaldehydes auf.

Methylnitrosolsaures Kalium.

$$\begin{array}{l} NO \\ | \\ H—C=NOK \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde im Prinzip nach der von H. Wieland aufgefundenen Methode zur Gewinnung von äthylnitrosolsaurem Kalium[1] verfahren. Es ist jedoch auch bei diesem Salz nötig, die folgenden Versuchsbedingungen genau einzuhalten, da schon geringfügige Änderungen derselben das Gelingen des Präparates vereiteln oder wenigstens die Ausbeute und Reinheit des Produktes wesentlich beeinträchtigen, wie zahlreiche mißlungene Versuche gezeigt haben.

Die, wie oben beschrieben, aus 10 g Formamidoxim erhaltene alkoholische Lösung von Formoxyamidoxim wurde in 10 gleiche Teile geteilt und jede dieser Portionen, welche bei quantitativem Verlauf der Umsetzung 1,26 g Oxyamidoxim enthalten müßte, für sich verarbeitet. In einem kleinen Meßcylinder wurden 3 ccm methylalkoholisches Kali (25%) bereit gestellt und davon ohne Kühlung soviel zu der Lösung des Oxyamidoxims zugetropft, bis dieselbe einen rasch dunkler werdenden grünbraunen Ton annahm, wozu etwa 1 ccm Kali nötig war. Nun setzt man rasch eine geringe Menge absoluten Aethers (ca. 1 ccm) zu, saugt das ausgefallene Chlorkalium — durch Einwirkung von Kaliummethylat auf das in der Lösung enthaltene Chlorammon entstanden — ohne Verzug ab und spühlt mit wenig Alkohol-Aether (1:3) nach. Die unterdessen tief schwarzgrün gewordene Flüssigkeit gibt man am besten in ein weites Reagenzrohr und setzt unter kräftigem Schütteln den Rest des methylalkoholischen Kalis auf einmal zu. Sobald die Reaktionstemperatur 50—60° erreicht hat und die Gasentwicklung (Ammoniak!) anfängt, stürmisch zu werden, kühlt man rasch in einer bereitgestellten Kälte-

[1] A. 353. 93.

mischung ab. Nach kurzem Reiben mit einem Glasstab setzen sich an den geriebenen Stellen winzig kleine, glänzend blaue Kriställchen ab, die sich bald in größerer Menge am Boden ansammeln. Besonders schöne, große Kristalle erhält man, wenn man in die noch warme Lösung einen Kristall von methylnitrosolsaurem Kali einträgt und dann im Kältegemisch stehen läßt. Das Kaliumsalz ist bei richtig geleiteter Operation vollkommen rein und einheitlich; manchmal kristallisierte ein gelblich weißer Körper aus, der dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das Kaliumsalz, besaß und daher durch Umkristallisieren nicht mehr zu entfernen war. Nach einstündigem Stehen in der Kältemischung wird das Salz abfiltriert, mit Alkohol-Aether gewaschen und im Exsiccator trocknet. Die Ausbeute erreicht 34% der Theorie (auf das angewandte Formamidoxim berechnet). Zur Analyse wurde das Salz aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Verbrennungen konnten ohne eine Explosionsgefahr[1] ausgeführt werden, wenn die fein gepulverte Substanz (nicht über 0,15 g!) mit sehr viel Kupferoxyd gut gemischt wurde; zur Elementaranalyse wurde ein Gemisch von Kaliumchromat und Bleichromat verwendet.

0,1436 g Sbst.: 0,0560 g CO_2, 0,0178 g H_2O. — 0,1050 g Sbst.: 0,0422 g CO_2, 0,0201 g H_2O. 0,0713 g Sbst.: 0,0293 g CO_2, 0,0136 g H_2O. — 0,0994 g Sbst.: 23,0 ccm N (20°, 710 mm). — 0,1314 g Sbst.: 0,1023 g K_2SO_4. —

CN_2O_2HK.	Ber.	C 10,71	H 0,89	N 25,0	K 34,82
	Gef.	C 10,64	H 1,39	N 25,18	K 34,96
		C 10,96	H 2,14		
		C 11,20	H 2,10		

Eigenschaften: Das Kaliumsalz der Methylnitrosolsäure kristallisiert in glänzenden indigoblauen Würfeln, die gewöhnlich zu federbartartigen Aggregaten verwachsen sind und fein zerrieben ein lilafarbenes Pulver liefern. Beim Erhitzen

[1] Bei Anwendung einer zu großen Menge Substanz (0,22 g) und ungenügender Verteilung trat einmal eine heftige Explosion ein, welche das Rohr in der Umgebung der Substanz vollständig zertrümmerte.

auf dem Spatel, sowie infolge von Schlag oder Stoß explodiert es ziemlich heftig unter zischendem Geräusch und prächtig violetter Feuererscheinung. Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt es sich bei 194° unter lautem Knall. In Wasser ist es sehr leicht löslich, schwer in 96prozent. Alkohol. Die mäßig konzentrierte wäßrige Lösung erscheint im auffallenden Lichte dunkel rotviolett im durchfallenden dagegen fast rein blau; sie zeigt ein Absorptionsspektrum ohne Streifen oder Banden, in dem ein Teil des Rot (bis etwa zur Wellenlänge 650 mμ), sowie ein großer Teil zwischen Gelb und Grün (von 620—550mμ) ausgelöscht sind. Der Geschmack des Salzes ist außerordentlich bitter und adstringierend.

Mit Phenol-Schwefelsäure gibt es die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Die wäßrige Lösung zeigt in sehr großer Verdünnung mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung; mit Silbernitrat entsteht ein brauner, mit Kupferacetat ein hell rotbrauner Niederschlag, der sich allmählich spinatgrün färbt; das Bariumsalz ist wasserlöslich; das Bleisalz fällt in schönen orangeroten Nädelchen aus der Lösung aus und verpufft beim Erhitzen schwach. Nickelsulfat fällt einen dunkel schwarzbraunen, Merkurinitrat einen rötlichgelben, flockigen Niederschlag; das Merkurosalz ist braungelb und kristallinisch, zersetzt sich aber rasch unter Graufärbung.

Methylnitrosolsaures Silber.

Zur Gewinnung des erwähnten Silbersalzes wurde die wässrige Lösung des Kaliumsalzes unter guter Kühlung mit der berechneten Menge 10% Silbernitratlösung vorsichtig gefällt. Das Silbersalz scheidet sich in gut filtrierbaren, rotbraunen Flocken aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether im Vakuum getrocknet wurden.

0,2172 g Sbst.: 0,1717 g AgCl

CO_2N_2HAg Ber. Ag 59,67 Gef. Ag 59,51.

Braunes, scheinbar amorphes Pulver von der Farbe des Bleisuperoxyds; seine Explosivität ist ähnlich der des Kalium-

salzes; im Schmelzröhrchen zersetzt es sich schon bei 102° unter lautem Knall; in Ammoniak löst es sich leicht ohne Reduktion und fällt auf vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure wieder aus.

Verhalten der Methylnitrosolsäure gegen Alkalien und Säuren.

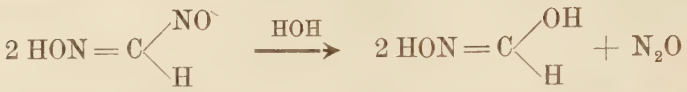
Gegen Natronlauge ist das Kaliumsalz ziemlich beständig und wird auch beim Erwärmen nicht sofort zersetzt; erst bei längerem Kochen entweicht Ammoniak, wobei die Farbe der Lösung allmählich in Gelb übergeht. Die primäre Spaltung ist folgende:

während das Formoxim sofort in Blausäure und Wasser und die Blausäure bei längerem Kochen in Ammoniak und Ameisensäure zerfällt. Beim Ansäuern entweichen Blausäure, salpetrige Säure und Kohlensäure (aus Ameisensäure und salpetriger Säure), welche durch die bekannten Reaktionen nachgewiesen wurden.

Die Spaltung der Methylnitrosolsäure mit Säuren erfolgt glatt nach dem Schema:

Das Silbersalz wird durch verdünnte Salpetersäure schon bei schwachem Erwärmen in Knallsilber verwandelt, welches, außer durch seine bekannten Eigenschaften, noch durch die Bildung von Hydroxylamin beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure nachgewiesen wurde. Die untersalpetrige Säure wurde in Form ihres Silbersalzes aus der mit Ammoniak neutralisierten, schwach essigsauren Lösung isoliert, und durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Jodkaliumlösung identifiziert.

Eine Abspaltung von Stickoxydul unter Bildung der Hydroxamsäure



wie sie bei der Aethylnitrosolsäure unter gewissen Umständen eintritt,[1] wurde hier nicht beobachtet.

Die freie Methylnitrosolsäure

ist in Aetherlösung ziemlich beständig und behält ihre smaragdgrüne Farbe beim Stehen in Eis 12 Stunden unverändert. Man erhält sie außer durch Zersetzung des Kalium- oder Silbersalzes auch direkt aus dem Oxyamidoxim, wenn man dessen alkoholische Lösung mit wenig Ammoniak oder Sodalösung kräftig durchschüttelt, bis sie einen grünbraunen Ton angenommen hat, hierauf mit viel Wasser verdünnt und die vorsichtig angesäuerte Lösung rasch mit Aether ausschüttelt. In der farblos gewordenen, sauren Flüssigkeit kann leicht das zweite Spaltungsstück, das Formamidoxim, durch seine Reaktionen mit Eisenchlorid und Kupferacetat nachgewiesen werden.

Die Lösung der Methylnitrosolsäure gibt mit Eisenchlorid eine dunkel olivgrüne Färbung und scheidet aus Jodkaliumlösung massenhaft Jod aus; mit Silbernitrat entsteht das rotbraune Silbersalz, mit Ammoniak eine violettblaue Lösung, ähnlich der des Kaliumsalzes. Beim Eindampfen im Vakuum zersetzt sie sich zum größten Teil in Blausäure und salpetrige Säure; als Rückstand bleibt ein schwefelgelbes Pulver, das sich als nicht identisch mit dem im folgenden beschriebenen Körper erwies.

Dimolekulare Methylnitrosolsäure.

Die auffallende Eigenschaft der Methylnitrosolsäure sich zu polymerisieren, erlaubte ihre Isolierung aus der wäßrigen Lösung als Bisnitrosoverbindung.

[1] A. 353. 95.

0,5 g methylnitrosolsaures Kalium werden in ca. 30 ccm Wasser gelöst und dazu unter starker Kühlung und beständigem Schütteln die berechnete Menge verdünnter Salpetersäure (1 ccm HNO_3 vom sp. G. 1,15) tropfenweise zugesetzt. Ohne erhebliche Gasentwicklung scheidet sich aus der anfangs grünen Lösung alsbald die Bisnitrosoverbindung in feinen, gelben Nadeln aus. Sie wird sofort abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Exsiccator vollkommen getrocknet. Ausbeute: 0,17 g.

0,1481 g Sbst.: 50,6 ccm N (22°, 722 mm)

$CH_2O_2N_2$ Ber. N 37,83 Gef. N 37,58.

Gelbes Pulver vom Zers.P. 76°, das beim Erhitzen auf dem Spatel schwach verpufft.

In kaltem Wasser, Alkohol und Aether ist die bimolekulare Nitrosolsäure so gut wie unlöslich; beim Erwärmen löst sie sich, unter teilweiser Zersetzung (heftiger Geruch nach Blausäure!), mit der grünen Farbe der Nitrosolsäure auf; aus der warmen Lösung in Methylalkohol kristallisiert sie beim Abkühlen in geringer Menge wieder aus. Beim Kochen mit Lösungsmitteln wird sie rasch vollständig zersetzt. In Soda und Ammoniak löst sie sich leicht mit violettblauer Farbe, die Lösung in wenig Ammoniak gibt mit Silbernitrat einen rotbraunen Niederschlag, der sich (wohl infolge einer Verunreinigung) rasch schwärzt.

Methylnitrosolsaures Silber und Jod.

Eine ätherische Lösung von 2,2 g Jod wurde zu dem unter absolutem Aether befindlichen Silbersalz (1,5 g) unter guter Kühlung tropfenweise zugegeben. Anfangs tritt die grüne Farbe der freien Nitrosolsäure auf, die aber bald wieder verschwindet und man bemerkt nun, wie die eintropfende Jodlösung beim Umschütteln rasch entfärbt wird. Nachdem etwa die für 2 Atome Jod berechnete Menge verbraucht ist, bleibt die Jodfarbe bestehen. Die vom Jodsilber abfiltrierte Aetherlösung wurde bei 15° im Vakuum eingedampft und der braune, jodhaltige Rückstand 24 Stunden im Exsiccator über

Kali getrocknet (0,8 g). Er bestand aus, zu kugelförmigen Kristallaggregaten verwachsenen Nadeln, die sich fettig anfühlten und stark nach Jod rochen; in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol war der Körper leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Gasolin. Beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff schied er sich in glänzenden, weißen Blättern aus, die auch durch wiederholtes Waschen nicht vollkommen von Jod befreit werden konnten und sich auf Ton außerordentlich rasch unter beständiger Jodabscheidung zersetzten.[1] Beim Erhitzen des lufttrockenen Produktes im Schmelzpunktsröhrchen begann die Zersetzung bei 72° unter Gasentwicklung, ohne Verpuffung. Mit Soda entsteht eine Gelbfärbung (Metafulminursäure?) die mit Salzsäure wieder verschwindet.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen im allgemeinen mit denen des Carbyloximjodhydrats $\begin{matrix} H \\ J \end{matrix}\!\!>\!C=NOH$ von F. C. Palazzo[2] überein, doch gelang wegen der erhaltenen zu geringen Menge weder die Überführung in Jodsilber und Knallsilber, noch die Bildung von Phenylisuretin mit Anilin. — Bei einem anderen Versuch wurde aber in der Aetherlösung Knallsäure durch die Isolierung von Knallsilber sicher nachgewiesen.

Methylnitrosolsäure und Diazobenzol.

In der Erwartung, daß das Methinwasserstoffatom der Methylnitrosolsäure infolge der Anhäufung von ungesättigten Gruppen im Molekül eine ziemliche Beweglichkeit besitzen würde, etwa wie im analog gebauten Formazylwasserstoff[3] $H-C\begin{matrix} N-NHC_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N=NC_6H_5 \end{matrix}$, wurde versucht, das Kaliumsalz der

[1] Die gleiche Zersetzlichkeit zeigt das Formyljodidoxim stets in nicht vollkommen reinem Zustand (Privatmitteilung, Palazzo).

[2] Atti R. Accad. Lincei 1907 (I) 548.

[3] H. v. Pechmann, B. 25. 3180.

Nitrosolsäure mit Benzoldiazoniumchlorid in Reaktion zu bringen. Sowohl in neutraler, wie in soda-alkalischer Lösung trat jedoch trotz stärkster Kühlung weitgehende Zersetzung unter heftiger Gasentwicklung (Geruch nach Isonitril) und Abscheidung von braunen Schmieren ein, ohne daß eine Spur einer Färbung die Bildung des jedenfalls intensiv gefärbten Körpers $C_6H_5-N=N-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-NO$ angezeigt hätte.

Methylnitrosolsäure und Hydroxylamin.

Zu der wäßrigen Lösung des methylnitrosolsauren Kalis wurde unter guter Kühlung eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) tropfenweise zugegeben. Momentan erschien die grüne Farbe der freien Nitrosolsäure, die aber sofort unter lebhafter Entwicklung eines indifferenten Gases (Stickstoff!) in gelb umschlägt. Der primär entstehende Diazokörper

$$H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NOK \\ \diagdown NO\end{matrix} + H_2NOH\cdot HCl = KCl + H_2O$$

$$+ H-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NOH \\ -N=N-OH\end{matrix}$$

zerfällt unter allen Umständen spontan und zwar entweder in Stickstoff und Formhydroxamsäure, oder, unter Zwischenbildung von Diazoformoxim, in Stickstoff und Knallsäure:

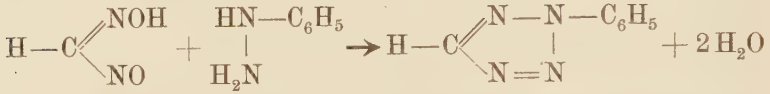
$$HON=C\begin{matrix}\diagup N:NOH \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow HON=C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix} + N_2$$

$$HON=C\begin{matrix}\diagup N:NOH \\ \diagdown H\end{matrix} \longrightarrow HON=C\begin{matrix}\diagup N \\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} \rightarrow HON=C+N_2$$

Die Reaktionsprodukte wurden nicht weiter verfolgt; immerhin zeigten die Reaktionen der Lösung die Anwesenheit einer Hydroxamsäure an, welche aber auch durch Polymerisation der Knallsäure entstanden sein kann.

Methylnitrosolsäure und Phenylhydrazin.

Durch Zusammenlegen der Methylnitrosolsäure mit Phenylhydrazin war die Möglichkeit gegeben, zum 1-Phenyl-2-3-5-tetrazol zu gelangen:



Dieser Körper wurde von Bladin und Wedekind[1] aus der zugehörigen Carbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung erhalten und als hellgelbes, mit Wasserdampf flüchtiges, nicht kristallisierbares Oel beschrieben. Die Eigenschaften der bei meiner Reaktion entstandenen Verbindung zeigten sofort, daß der erwartete Ringschluß zum Tetrazol nicht eingetreten war.

Gibt man unter guter Kühlung die wäßrigen Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin und dem Kaliumsalz der Methylnitrosolsäure zusammen, so scheidet sich, allerdings nur in spärlicher Menge ein hellgelber, kristallisierter Körper aus, der im Schmelzröhrchen bei 114° verpufft. Er ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in Aether; in Alkalien löst er sich, beim Kochen mit Wasser tritt Geruch nach Isonitril, mit Säuren der Geruch von Phenol auf. Mit konzentrierten Säuren, sowie beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft er. Mit Eisenchlorid gibt er eine dunkelgrüne Färbung, mit Silbernitrat ein gelbes Salz.

Alle Eigenschaften des Körpers, sowie die Tatsache, daß bei seiner Darstellung keine Gasentwicklung zu beobachten ist, sprechen dafür, daß er die Konstitution einer aliphatisch-aromatischen Diazoamidoverbindung $H-C(=NOH)-N=N-NH\,C_6H_5$ besitzt, wie sie durch einmaligen Wasseraustritt zwischen Nitroso- und Amidogruppe der beiden Körper entstehen müßte.

Methylnitrosolsäure und Anilin.

0,5 g Kaliumsalz, in wenig Wasser gelöst, werden unter stärkster Kühlung mit einer wäßrigen Lösung von 0,58 g

[1] B. 18. 2908 (1885) u. B. 31. 942 (1898).

salzsaurem Anilin tropfenweise versetzt. Sofort scheidet sich, fast ohne Gasentwicklung ein grünlichgelber Niederschlag ab, der möglichst rasch abgesaugt und auf Ton gebracht werden muß, da er sich in feuchtem Zustand außerordentlich schnell — zum Teil schon während des Absaugens — unter Braunfärbung und Verbreitung von Isonitrilgeruch zersetzt.

Das getrocknete grünbraune Pulver wird beim Verreiben mit Aether wieder heller grüngelb und zeigt alsdann den Zersetzungspunkt 81°. Durch Umkristallisieren kann es nicht gereinigt werden, da es beim Erwärmen mit Lösungsmitteln stets teilweise zersetzt wird; aus der alkalischen Lösung wird es durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure in mikroskopischen, gelben Nädelchen gefällt, die sich ziemlich scharf bei 94° zersetzen. In Aether, Chloroform und Gasolin ist der Körper unlöslich; in Wasser, Alkohol und Aceton löst er sich in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen ziemlich leicht, jedoch tritt dabei stets Gasentwicklung und Geruch nach Isonitril auf.

Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grünbraun.

In Alkalien löst sich die Verbindung mit dunkel braunroter Farbe, die beim Erwärmen unter Gasentwicklung sofort verschwindet; dabei tritt deutlich nacheinander der Geruch von Isonitril, und beim Ansäuern Blausäure und zuletzt Phenol auf.

Der Körper besitzt wahrscheinlich die Konstitution des erwarteten Azokörpers $N-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-N=N-C_6H_5$, womit seine Eigenschaften gut übereinstimmen; mit dem von E. Bamberger beschriebenen Phenylazoformoxim ist er nicht identisch.[1]

Methyloxyazaurolsäure.

$$H-\overset{\overset{\displaystyle NOH}{\|}}{C}-N(\text{-}OH)-N=\overset{\overset{\displaystyle NO}{|}}{C}-H$$

[1] Vgl. S. 116.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine möglichst konzentrierte, wäßrige Lösung des Formoxyamidoxims auf folgende Weise bereitet:

5 g Formamidoxim wurden zusammen mit 5,8 g feingepulvertem, salzsaurem Hydroxylamin in etwa 12 ccm Wasser gelöst (wobei starke Abkühlung eintritt), zur Einleitung der Reaktion auf 35—40° erwärmt und nach ca. 5 Minuten rasch im Kältegemisch auf —15° abgekühlt; auch bei dieser Behandlung zerfällt schon ein Teil des gebildeten Oxyamidoxims unter Blausäureentwicklung.[1]

Zu dieser Lösung ließ man unter beständiger Kühlung eine möglichst konzentrierte Lösung von 10 g Ätznatron zutropfen. Die Flüssigkeit färbte sich unter beständiger Ammoniakentwicklung (aus dem Salmiak und dem durch Spaltung entstandenen Formamidoxim) tief dunkelrot und wurde, nachdem alles zugetropft war noch 10 Stunden in Eis und weitere 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, wobei etwa ausgeschiedene Salze wieder in Lösung gingen und rasch unter guter Kühlung die berechnete Menge Essigsäure (60 %) zugetropft. Ein Überschuß von Säure ist sorgfältig zu vermeiden, doch erkennt man den richtigen Zeitpunkt leicht an dem Farbenumschlag der Lösung von dunkel rotbraun in gelb. Nach einstündigem Stehen in Eis wird die in feinen, gelben Nädelchen abgeschiedene Säure abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 2,8 g.

Auf diese Weise wird ein fast reines Präparat erhalten, während sich aus konzentrierteren Lösungen bei langsamem Zutropfen der Säure schon während dieser Operation stark

[1] Kühlt man früher ab, so ist die Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Formamidoxim nicht vollständig: das essigsaure Filtrat von der Oxyazaurolsäure zeigt dann nach kurzem Erwärmen wieder die blaue Eisenchloridreaktion; bei kurzem Erwärmen auf höhere Temperatur (60—80°) tritt dagegen häufig spontane Zersetzung des Oxyamidoxims unter lebhaftem Aufschäumen ein.

alkalihaltige, schwer lösliche Niederschläge absetzen, die wahrscheinlich ein saures Salz der Oxyazaurolsäure enthalten.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt in kleinen Portionen (0,3 g) aus heißem Wasser umkristallisiert: die zur Lösung nötige Menge Wasser wurde vorher auf 70—80° erwärmt, die Substanz eingetragen und durch Umrühren mit einem Glasstab möglichst rasch in Lösung gebracht und unverzüglich in ein mit Eis gekühltes Glas filtriert. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln zersetzt sich ein großer Teil der Substanz und man erhält nur wenig reine Oxyazaurolsäure in Form von langen, strohgelben Nadeln, die im Schmelzröhrchen bei 103° unter scharfem Knall explodieren.

0,1263 g Sbst.: 0,0852 g CO_2 und 0,0346 g H_2O. — 0,1239 g Sbst.: 47,7 ccm N (18°,717 mm).

$C_2H_4O_3N_4$. Ber. C 18,18 H 3,03 N 42,42
Gef. C 18,40 H 3,06 N 42,49

Die Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, wie Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, Essigester ist in der Kälte sehr gering, beim Erwärmen aber tritt stets teilweise Zersetzung ein; nur in Aceton löst sich die Säure auch in der Kälte ziemlich leicht und wird daraus auf Zusatz von Wasser als gelblichweißes Pulver in unreiner Form gefällt. Die trockene Substanz verpufft beim Erhitzen, sowie beim Übergießen mit konzentrierten Säuren unter Feuererscheinung. Aus saurer Jodkaliumlösung scheidet sie Jod aus, mit Phenol-Schwefelsäure gibt sie die Liebermannsche Reaktion; die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid beim Stehen allmählich dunkel orangerot, analog wie bei der Aethyloxyazaurolsäure.[1]

In Alkalien löst sich die Oxyazaurolsäure mit dunkelroter Farbe; die Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Silbernitrat einen prächtig scharlachroten Niederschlag, der sich in Ammoniak ohne Reduktion, in Salpetersäure unter Abscheidung von Cyansilber löst. Das Kupfersalz ist rotbraun und wird

[1] A. 353. 99.

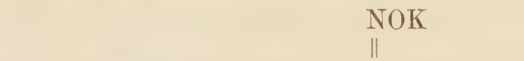
von Ammoniak mit grüner Farbe gelöst; auf Zusatz von Baryt zur wäßrigen Lösung der Säure kristallisiert langsam ein orangegelbes Bariumsalz aus, während die Lösung entfärbt wird.

Das Kaliumsalz erhält man leicht durch kurzes Erwärmen der Oxyazaurolsäure in Methylalkohol mit alkoholischem Kali; schon in der Wärme beginnt die Kristallisation des schönen dunkelroten Salzes, das abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Es löst sich spielend in Wasser und liefert beim Zerlegen mit Säuren sofort reine Oxyazaurolsäure vom Zrs.P. 103°. Seine Explosivität steht wenig hinter der der Fulminate zurück; schon beim schwachen Reiben oder bei der Berührung mit einem heißen Draht zersetzt es sich mit lautem Knall. Die Farbe des trockenen Salzes ist scharlachrot; beim Stehen an der Luft oder momentan beim Befeuchten mit einem Tropfen Wasser geht sie in orange über. — Analyse des Rohproduktes:

0,1201 g Sbst.: 0,0981 g K_2SO_4.

$C_2H_2O_3N_4K_2$. Ber. K 37,50 Gef. K 36,68.

Das Salz besitzt somit die Zusammensetzung eines neutralen Salzes der Formel

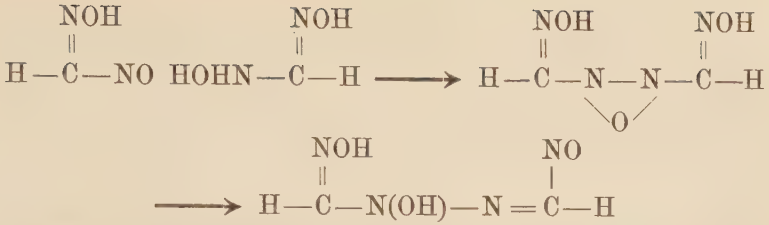


(das saure Salz enthält nur 22,9% Kalium).

Ein Benzoylderivat der Oxyazaurolsäure scheidet sich in gelben Kristallen ab, wenn man ihre Lösung in Soda unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt, bis sie farblos geworden ist. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich; aus kochendem Eisessig kristallisiert er in schönen, schwefelgelben Nadeln, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen.

Synthese der Oxyazaurolsäure.

Die Bildung der Oxyazaurolsäure durch Einwirkung von Methylnitrosolsäure auf Formoxyamidoxim nach dem Schema:



verläuft in saurer Lösung wenig glatt. Beim Zutropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von methylnitrosolsaurem Kalium zu einer, mit der berechneten Menge Essigsäure versetzten Lösung des Oxyamidoxims wurde nur in außerordentlich geringer Menge ein in gelben Nadeln kristallisierendes Produkt vom Zers.P. 90° erhalten, das die Eigenschaften der Oxyazaurolsäure besaß, zugleich aber auch etwas bimolekulare Nitrosolsäure enthielt: beim Erwärmen mit Wasser Grünfärbung, die in Aether geht und auf Zusatz von Ammoniak violett wird.

Besser gelingt die Synthese in alkalischer Lösung nach dem Verfahren, welches H. Wieland zur Darstellung der Aethyloxyazaurolsäure anwandte: [1]

0,3 g methylnitrosolsaures Kalium werden in wenig Wasser gelöst, unter Kühlung mit 2 ccm 40prozentiger Natronlauge gemischt und im Kältegemisch mit einer möglichst konzentrierten Lösung von 0,19 g Formoxyamidoxim (aus 0,15 g Formamidoxim und 0,17 g Hydroxylaminchlorhydrat) versetzt. Nach einstündigem Stehen im Kältegemisch wird vorsichtig mit Essigsäure (70%) angesäuert, worauf sich die Säure unter geringer Gasentwicklung in feinen gelben Nadeln abscheidet, die nach dem Trocknen bei 100° explodieren und alle oben beschriebenen Eigenschaften besitzen.

Zersetzung der Oxyazaurolsäure.

Wie schon erwähnt, zerfällt die Methyloxyazaurolsäure schon beim Erwärmen mit Wasser außerordentlich leicht; unter lebhafter Entwicklung von Gasen, worunter stets Blau-

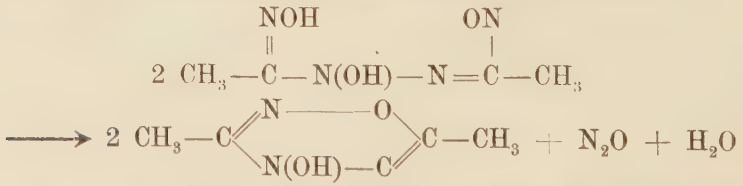
[1] A. 353. 98.

säure am Geruch zu erkennen ist, färbt sich die anfangs orangerote Lösung tief blutrot und wird auch bei längerem Kochen nicht entfärbt. Da der anfangs auftretende heftige Geruch auch von Knallsäure hätte herrühren können, wurde versucht, durch Zerlegen der Oxyazaurolsäure mit Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat die Knallsäure in Form ihres Silbersalzes zu fassen; dabei entstand jedoch, unter Entwicklung von Stickoxyden stets nur Cyansilber, das durch seine bekannten Reaktionen nachgewiesen wurde.

Zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des beim Kochen der Oxyazaurolsäure mit Wasser entweichenden, indifferenten Gases, wurde eine abgewogene Menge der Säure in einer Kohlensäure-Atmosphäre solange mit Wasser gekocht, als sich noch Gas entwickelte; dieses wurde über konzentrierter Kalilauge (1 : 1) aufgefangen und die rote Lösung in einer tarierten Schale eingedampft.

0,143 g Sbst. gaben 26,6 ccm Gas und 0,0705 g festen Rückstand.

Das entwickelte Gas bestand aus Stickstoff und enthielt kein Stickoxydul; ein glimmender Spahn erlosch darin sofort; ein Teil des Gases wurde in einen graduierten, mit Alkohol gefüllten Cylinder übergeführt, wobei (auch nach längerem Stehen) nichts absorbiert wurde. War schon durch die intensive Färbung angezeigt, daß die Zersetzung der Methyloxyazaurolsäure anders verläuft, als die ihres nächst höheren Homologen, der Aethyloxyazaurolsäure, welche unter Abspaltung von Stickoxydul in das farblose Oxyleukazon



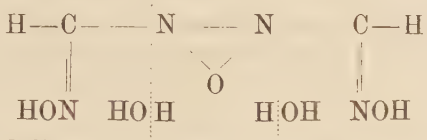
übergeht,[1] so wurde dies durch die vollständige Abwesenheit dieses Gases unter den Zersetzungsprodukten sicher erwiesen.

[1] A. 353. 81.

Die erhaltene Menge Stickstoff entspricht ungefähr dem Austritt von 2 Atomen aus dem Molekül der Oxyazaurolsäure:

Ber. 21,21 Gef. 20,7%

so daß die Spaltung vielleicht ähnlich, wie bei der Amidooxyazaurolsäure,[1] unter Rückbildung des echten Azoxykörpers nach folgendem Schema verläuft:



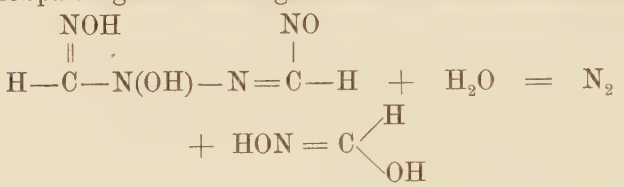
Auf Grund dieser Anschauung wäre der amorphe, zweifellos höher molekulare Rückstand als ein Umwandlungsprodukt der Formhydroxamsäure aufzufassen, deren primäre Bildung sich allerdings nicht durch ihre charakteristischen Reaktionen nachweisen ließ. Es ist daher wahrscheinlicher, daß das Molekül der Oxyazaurolsäure zum Teil vollständig zerfällt, so daß der elementare Stickstoff als Endprodukt der Reaktionen zwischen salpetriger Säure und Ammoniak oder untersalpetriger Säure und Hydroxylamin auftritt. Ein Teil der Oxyazaurolsäure verwandelt sich in die amorphe Säure, welche sich, zum Teil an Ammoniak (aus Blausäure oder Cyansäure) gebunden in dem intensiv roten Rückstand findet; beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sie sich in schwach orangefarbenen Flocken aus, die in den meisten Lösungsmitteln (Aether, Alkohol, Aceton, Ligroïn und Benzol) unlöslich sind und auch beim Umlösen aus siedendem Wasser oder Eisessig wieder amorph ausfallen; das schmutziggelbe Silbersalz ist ebenfalls nicht kristallisiert; seine Lösung in Ammoniak wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Anders verläuft die Spaltung der Oxyazaurolsäure mit Säuren: beim Übergießen mit starker Salzsäure unter Kühlung entsteht unter lebhafter Gasentwicklung eine vollkommen farblose Lösung, die nach dem Neutralisieren mit Soda die Reaktionen der Formhydroxamsäure mit Eisenchlorid und Kupferacetat zeigt. Beim Eindampfen der salzsauren

[1] Dissert. von H. Bauer S. 16. Vgl. auch S. 57.

Lösung im Vakuum hinterbleibt ein Gemisch der Chlorhydrate von Ammoniak und Hydroxylamin (beim Übergießen mit NaOH Ammoniakentwicklung; Reduktion von Silberlösung). Die Anwesenheit von Hydrazin konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Spaltung scheint wenigstens zum Teil nach der Gleichung:

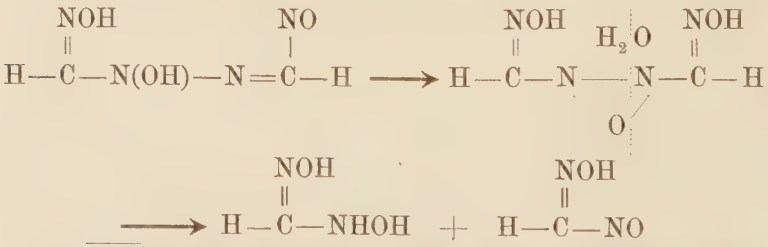


zu verlaufen. Die Formhydroxamsäure wurde, außer durch die oben erwähnten Reaktionen, noch durch ihre Spaltungsprodukte Hydroxylamin (s. oben!) und Ameisensäure nachgewiesen.[1]

Bei einem wie S. 100 angestellten quantitativen Versuch wurden 0,14 g Substanz unter starker Kühlung mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und allmählich bis auf 40° erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Dabei wurden 17,4 ccm Gas aufgefangen, das sich als reiner Stickstoff erwies.

Für 2 Atome N Ber. 21,21%
Gef. 13,9%

Die Differenz an Stickstoff gegenüber der berechneten Menge scheint darauf hinzudeuten, daß die Säurespaltung zum Teil auch an der Stickstoffbindung des Azoxykörpers einsetzt,



[1] Nachweis der Ameisensäure: Von der stark verdünnten salzsauren Lösung wurde ein Teil abdestilliert; das Destillat reagierte sauer auf Lakmus, auf Kongo neutral; mit Soda neutralisiert und eingedampft gab der Rückstand mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Silberabscheidung zersetzte; alkalische Permanganatlösung schied in der Kälte langsam, beim Erwärmen sofort Braunstein ab.

jedoch konnte bei einem Versuch unter starker Kühlung die Bildung des Formoxyamidoxims durch die blaue Eisenchloridreaktion nicht nachgewiesen werden.

Reduktion der Oxyazaurolsäure.

Während sich die Aethyloxyazaurolsäure, wie H. Wieland gezeigt hat, durch Reduktion mit Natriumamalgam in Aethylazaurolsäure überführen läßt, gelang es nicht, auf diese Weise glatt zur Methylazaurolsäure zu gelangen. Bei wiederholten Versuchen wurden trotz eines mehr oder weniger großen Überschusses von Amalgam nur Gemische der beiden Säuren erhalten, die — wie die Analysen zeigten — noch zum größten Teil aus unveränderter Oxyazaurolsäure bestanden. Die Zersetzungspunkte dieser Produkte lagen stets höher als der der reinen Oxyazaurolsäure.

1 g Oxyazaurolsäure wurde in 20 ccm Wasser aufgeschlämmt; dazu wurden allmählich unter Kühlung 13 g Natriumamalgam (3,8%) eingetragen. Die Säure löste sich bald auf, während das Amalgam sich ohne die geringste Gasentwicklung zersetzte; die Farbe der orangeroten Lösung vertiefte sich allmählich zu Braunrot. Beim vorsichtigen Ansäuern mit 60prozent. Essigsäure schieden sich, unter geringer Gasentwicklung, gelbe Nadeln aus, die sich nur durch den höheren Zersetzungspunkt (nach dem Umkristallisieren aus Wasser 109°) von der Oxyazaurolsäure unterschieden. (Analyse I.) Unter sonst gleichen Bedingungen wurde 1 g Oxyazaurolsäure mit einem großen Überschuß von Amalgam (25 g) behandelt. Die beim Ansäuern in geringer Menge erhaltene Säure zersetzte sich bei 112°, bestand aber immer noch vorwiegend aus Oxyazaurolsäure (Analyse II).

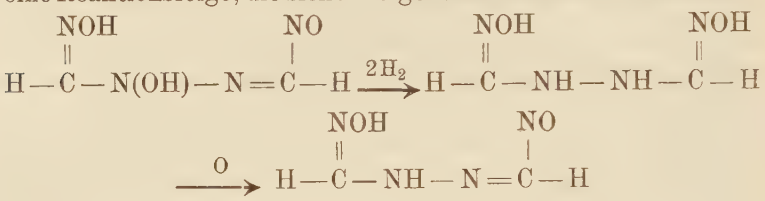
0,1293 g Sbst.: 50,0 ccm N (16°, 716 mm. — 0,1196 g Sbst.: 47,4 ccm N (18°, 721 mm)

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. N 48,28

Gef. N 42,91 (I), 43,98 (II)

für Oxyazaurolsäure berechnen sich 42,42% N.

Vollkommen anders verläuft die Reduktion mit Schwefelwasserstoff, sowohl in neutraler, wie in alkalischer Lösung, indem sie direkt zu dem entsprechenden Hydrazokörper — dem Hydrazoformoxim — führt. Mit Hilfe dieser Reduktion gelang auch indirekt die Gewinnung der Methylazaurolsäure, da sich der Hydrazokörper glatt zu dieser oxydieren ließ, eine Reaktionsfolge, die sich in folgendem Formelbild ausdrückt:



Hydrazoformoxim.

1 g Oxyazaurolsäure wurde mit der zur Lösung nötigen Menge verdünnter Natronlauge versetzt und unter Eiskühlung ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung nur mehr gelb (Alkalipolysulfid!) gefärbt war. Der ausgeschiedene Hydrazokörper (0,7 g) wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Entfernung von beigemengtem Schwefel (welcher beim Umkristallisieren hinderlich) wurde er mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte digeriert und schließlich in kleinen Portionen aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei allerdings durch Zersetzung ziemlich viel verloren geht. Der Körper wurde so in farblosen, glänzenden Prismen erhalten, die nach dem Trocknen, infolge geringer Oxydation, meist schwach gelblich gefärbt sind. Sein Zersetzungspunkt lag bei 136°, die Mischprobe mit der auf anderem Wege (vgl. unten) dargestellten Substanz zersetzte sich ebenfalls bei 136°. Durch Oxydation ließ er sich in die unten beschriebene Azaurolsäure (Zers.P. 131°) überführen, und auch seine sonstigen Eigenschaften stimmten mit den unten angegebenen vollkommenen überein.

Zur präparativen Gewinnung des Hydrazoformoxims wurde ein anderes Verfahren angewandt, welches auf der glatten Umsetzung zwischen Formamidoxim und salzsaurem Hydrazin nach der Gleichung:

$$2\ H{-}\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}{-}NH_2 + N_2H_4 \cdot 2\ HCl = H{-}\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}{-}NH{-}NH{-}\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}{-}H + 2\ NH_4Cl$$

beruht.

Eine möglichst konzentrierte Lösung von 2,2 g Formamidoxim und 1,74 g Hydrazinchlorhydrat in Wasser wird etwa 5 Minuten auf 30—40° erwärmt, wobei nur geringe Gasentwicklung (Blausäure!) auftritt. Nun kühlt man rasch ab, worauf sofort die Kristallisation des Reaktionsproduktes beginnt, und läßt noch zur Vervollständigung derselben 6 Stunden in Eis stehen. Das ausgeschiedene Kristallmehl wird abgesaugt, einige Male mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Bei genügender Konzentration erreicht die Ausbeute 90% der Theorie.

Das so erhaltene Rohprodukt bildet ein gelblich-weißes Kristallpulver, das zur Darstellung der Methylazaurolsäure bereits genügend rein ist. Zur Analyse wurde die fein gepulverte Substanz aus vorher erwärmtem Wasser (80°) möglichst rasch umkristallisiert. Sie zersetzt sich alsdann im Schmelzröhrchen, je nach der Art des Erhitzens bei 138—140°.

0,1222 g Sbst.: 0,0908 g CO_2, 0,0585 g H_2O. — 0,1635 g Sbst.: 70,2 ccm N (20°, 726 mm).

$C_2H_6O_2N_4$.	Ber. C 20,24	H 5,08	N 47,45
	Gef. C 20,26	H 5,35	N 47,65

Löslichkeit: in kaltem Wasser sehr schwer, ebenso in Eisessig, fast unlöslich in den Alkoholen und Aceton, sehr schwer in Pyridin, unlöslich in Aether, Essigester und Benzol; in wasserfreier Ameisensäure löst sich der Körper spielend und wird auf Zusatz von Aether gefällt. Aus der Lösung in viel heißem Wasser kristallisiert er bei langsamem Erkalten in farblosen, beiderseits zugespitzten Prismen.

Beim Kochen mit Wasser wird er langsam unter Abspaltung von Blausäure (am Geruch zu erkennen!) zersetzt.

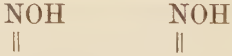
In Mineralsäuren löst er sich farblos, in Soda mit gelber Farbe; aus der salzsauren Lösung wird er durch Natriumacetat wieder kristallinisch, jedoch nicht vollkommen rein (Zrs.P. 131°) gefällt. Beim Übergießen mit Natronlauge färbt er sich bald dunkelblutrot. Die wäßrige Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine grüne Färbung, die sofort in braun umschlägt (Oxydation!).

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur mineralsauren Lösung scheiden sich ohne Gasentwicklung gelbe, undeutlich kristallisierte Flocken ab, die wahrscheinlich den Nitrosokörper

vorstellen.

Das Pikrat scheidet sich aus der wäßrigen Lösung in feinen gelben Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus 96% Alkohol bei 226° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Aether; bei raschem Erhitzen auf dem Spatel verpufft es.

Versuche, durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat, Ferricyankalium oder Bleisuperoxyd den echten



Azokörper zu fassen oder, durch hydrolytische Zerlegung der Azogruppe entstandene Methylnitrosolsäure nachzuweisen, hatten keinen Erfolg.

Methylazaurolsäure.

Zur Darstellung der Azaurolsäure aus dem Hydrazoformoxim erwies sich am geeignetsten die Oxydation mit Bromdampf.

2 g Hydrazoformoxim werden in einem, mit doppelt gebohrtem Stopfen versehenen Erlenmeyer in 30 ccm Wasser

suspendiert. Durch die eine Bohrung führt ein kurzes Glasrohr, welches mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird; die andere dient zur Aufnahme des doppelt rechtwinklig gebogenen Bromzuleitungsrohres, welches einerseits dicht über der Flüssigkeit, andrerseits in einer kleinen Saugflasche über der abgewogenen Menge Brom (2,8 g) endigt. Durch schwaches Saugen wird innerhalb 15 Minuten die ganze Menge Brom als Dampf übergetrieben und in der stark gekühlten und beständig in Bewegung gehaltenen Vorlage vollständig absorbiert. Anfangs löst sich der Hydrazokörper in der gebildeten Bromwasserstoffsäure auf und bald beginnt auch schon, ohne daß Gasentwicklung auftritt, die Ausscheidung der dunkelgelben Nädelchen des Oxydationsproduktes. Sobald alles Brom absorbiert ist, wird rasch abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 1,65 g.

Das auf diese Weise erhaltene lehmgelbe Pulver ist fast rein (Zrs.P. 135°); zur Analyse wurde es vorsichtig — unter Vermeidung von längerem Erwärmen — aus Methylalkohol umkristallisiert: leuchtend goldgelbe, breite Nadeln, die bei 138° unter lautem Knall explodieren, beim Erhitzen auf dem Spatel unter Feuererscheinung verpuffen.

0,1475 g Sbst.: 0,1123 g CO_2, 0,0504 g H_2O, — 0,1134 g Sbst.: 49,7 ccm N (21°, 723 mm).

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. C 20,69 H 3,44 N 48,28
Gef. C 20,76 H 3,82 N 48,27.

Die Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln ist größer, als die der Oxyazaurolsäure, immerhin ist sie noch sehr gering in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton und Aether; leicht löst sie sich nur in warmem Wasser und Methylalkohol.

Die Farbe der freien Säure, wie auch die der meisten Salze, ist dunkler, als bei der Oxyazaurolsäure; die alkalische Lösung ist dunkelbraunrot.

Ein dunkelrotes, kristallisiertes Kaliumsalz erhält man in der gleichen Weise, wie bei der Oxyazaurolsäure angegeben wurde.

Das Natriumsalz scheidet sich aus der Lösung der Säure in konzentrierter Natronlauge auf vorsichtigen Zusatz

von Alkohol in langen, verfilzten Nadeln aus, die nach dem Trocknen ein braungelbes Pulver bilden (Verwitterung?). Es ist ebenso stark explosiv, wie das Kaliumsalz der Oxyazaurolsäure; in Wasser löst es sich spielend mit dunkelroter Farbe, beim Ansäuern erhält man reine Azaurolsäure (Zrs.P. 138°) zurück.

Die Lösung der Säure in wenig verdünntem Ammoniak gibt mit Silbernitrat einen rötlichgelbbraunen Niederschlag, der sich ziemlich schwer in verdünnter Salpetersäure, leicht und ohne Reduktion in Ammoniak löst; das in Essigsäure leicht lösliche Kupfersalz ist dunkelbraun und löst sich in Ammoniak mit rotbrauner Farbe (Unterschied von Oxyazaurolsäure!); das Bariumsalz scheidet sich aus der mit Baryt versetzten Lösung langsam in orangeroten, schön ausgebildeten Nadeln aus.

Die Zersetzlichkeit der Azaurolsäure ist wesentlich geringer als die der Oxyazaurolsäure,[1] weshalb sie auch mit geringeren Verlusten aus Wasser oder Methylalkohol umkristallisiert werden kann.

In alkalischer Lösung kann die Azaurolsäure einige Zeit erwärmt werden, ohne daß Zersetzung eintritt; beim Ansäuern kristallisiert sie zum Teil wieder aus. Durch dieses Verhalten unterscheidet sie sich charakteristisch von den echten aliphatischen Azokörpern, die unter diesen Bedingungen sofort unter Stickstoffentwicklung zerfallen.

Zersetzung der Azaurolsäure.

Beim Kochen mit Wasser verhält sich die Azaurolsäure anscheinend ähnlich, wie die Oxyazaurolsäure; unter Gasentwicklung, worunter wieder Blausäure am Geruch zu erkennen ist, nimmt die anfangs gelbbraune Lösung eine dunkelrote Farbe an, die auch bei längerem Kochen bestehen bleibt. Bei einiger Konzentration der Lösung scheidet sich beim

[1] Die gleichen Unterschiede in der Beständigkeit und in der Farbe bestehen zwischen Aethylazaurolsäure und Aethyloxyazaurolsäure; vgl. A. 353. 99.

Erkalten ein orangegelber, amorpher Körper aus, der ganz ähnliche Eigenschaften besitzt, wie der aus der Oxyazaurolsäure erhaltene. Er zersetzt sich unscharf bei 213° und verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Spatel; in Alkalien löst er sich mit roter Farbe und wird durch Säuren wieder in voluminösen, amorphen Flocken gefällt.

Das beim Kochen mit Wasser entwickelte Gas erwies sich als reiner Stickstoff; seine Menge entsprach nur einem geringen Teil des abspaltbaren Stickstoffs. Bei einem wie bei der Oxyazaurolsäure (S. 100) angestellten Versuch ergaben

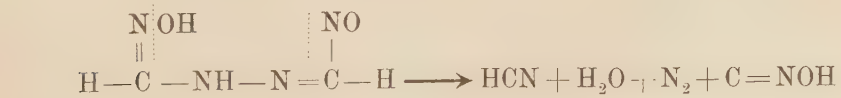
0,124 g Sbst.: 7,7 ccm N

Für 2 Atome N Ber. 24,1%

Gef. 6,9%

Nach dem Eindampfen im Vakuum hinterblieb 0,11 g trockener Rückstand, d. i. 88% der angewandten Substanz. Dadurch war bereits gezeigt, daß außer dem Stickstoff nur mehr geringe Mengen anderer gasförmiger Zersetzungsprodukte auftreten konnten. Zum sicheren Nachweis der Blausäure wurde eine abgewogene Menge Substanz in einer Wasserstoffatmosphäre durch Kochen mit Wasser zersetzt; die im langsamen Wasserstoffstrom entweichenden Dämpfe wurden in einer mit gesättigter Barytlösung beschickten Pilotyschen Vorlage aufgefangen. Dabei wurden neben Spuren von Blausäure auch geringe Mengen von Kohlensäure (2,4%) erhalten; die Menge des abfiltrierten Bariumcarbonats wurde durch Titration bestimmt; aus dem Filtrat wurden durch salpetersaure Silbernitratlösung geringe Mengen von Cyansilber gefällt, das, auf einem kleinen Filter gesammelt, beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure den heftigen Geruch der Blausäure erkennen ließ.

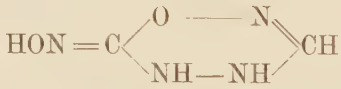
Die Abspaltung von Knallsäure bei der Zerlegung mit Säuren wäre nach dem Schema



nicht unwahrscheinlich gewesen, konnte aber durch Erwärmen der Azaurolsäure mit starker Salpetersäure und Silbernitrat nicht nachgewiesen werden. Unter heftiger Entwicklung brauner Dämpfe färbte sich die Flüssigkeit dunkelgrün und es schied sich ein schmutziggelbes Silbersalz aus, das beim Waschen mit Wasser rotbraun wurde und nur Cyansilber, dagegen kein Knallsilber beigemengt enthielt.

Konzentrierte Salzsäure verwandelt die Methylazaurolsäure quantitativ in das Chlorhydrat einer isomeren Base. Wie bei der Oxyazaurolsäure wurden abgewogene Mengen Substanz mit konzentrierter Salzsäure allmählich auf 40° erwärmt und sowohl auf indifferente Gase, wie auf flüchtige, saure Spaltungsprodukte geprüft, beides mit negativem Resultat. Der beim Eindampfen am Wasserbad hinterbleibende Rückstand besteht zum größten Teil aus dem unten beschriebenen Chlorhydrat; neben Chlorammon konnten Spuren von salzsaurem Hydroxylamin durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen werden. Hydrazin wird auch durch vierstündiges Erhitzen der Azaurolsäure mit konzentrierter Salzsäure auf 140° nicht abgespalten.

Isonitroso-dihydro-oxtriazin.



4 g Azaurolsäure werden in Portionen von einem halben Gramm unter starker Kühlung mit je 3 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen; beim Herausnehmen aus der Kältemischung beginnt alsbald unter starker Selbsterwärmung eine lebhafte Reaktion, die man durch rechtzeitige Kühlung mäßigt; zuletzt erwärmt man noch einige Augenblicke auf dem Wasserbad, bis eine klare Lösung entstanden ist und dampft die vereinigten salzsauren Lösungen im Exsiccator über Stangenkali ein. Rückstand 5,8 g.

Nach dem Umkristallisieren aus sehr wenig absolutem Alkohol erhält man das Chlorhydrat in vollkommen farblosen,

mikroskopischen Prismen, die sich bei 148—150° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen.

0,1556 g Sbst.: 0,1472 g AgCl.

$C_2H_4O_2N_4$. HCl. Ber. Cl 23,27 Gef. Cl 23,39.

Der Körper löst sich spielend in Wasser, sehr leicht in Methyl- und Aethylalkohol, fast gar nicht in Aceton, Essigester und Aether.

Gegen konzentrierte Salzsäure ist er außerordentlich beständig: er läßt sich damit unzersetzt am Wasserbad eindampfen und selbst nach zweistündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° im Einschlußrohr wurde er zum größten Teil unverändert zurückerhalten.

Beim Übergießen mit Natronlauge färbt er sich allmählich, rascher beim Erwärmen dunkelorangerot; beim Stehen scheiden sich aus der Lösung feine, orangegelbe Nadeln aus. Eisenchlorid erzeugt nur eine schwache gelbbraune Färbung und nach einiger Zeit kristallisiert aus der Lösung ein farbloser Körper (Oxydationsprodukt?) aus. Auf Zusatz von Natriumnitrit entsteht eine gelbe, explosive Verbindung.

Das freie Isonitroso-dihydro-oxtriazin wird erhalten, wenn man zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung des Chlorhydrats eine gesättigte Lösung der berechneten Menge Natriumacetat zusetzt; es kristallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln aus, die sich während des Trocknens im Exsiccator schwach gelb färben (Hydrazogruppe!). Beim Erhitzen auf dem Spatel verpuffen sie schwach, im Schmelzröhrchen färben sie sich von etwa 85° an orangegelb und explodieren mit lautem Knall bei 113°.

0,1252 g Sbst.: 55,3 ccm N (18°, 712 mm)

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. N 48,28 Gef. N 48,40

Die wäßrige Lösung zeigt die Reaktionen des Chlorhydrats mit Eisenchlorid, sowie mit Natronlauge; mit Silbernitrat gibt sie einen weißen, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag; aus der ammoniakalischen Lösung wird sofort schwarzes metallisches Silber ausgeschieden. Kupferacetat

gibt einen dunkelbraunen Niederschlag; auf Zusatz von Barytwasser scheiden sich langsam orangerote Nadeln aus.

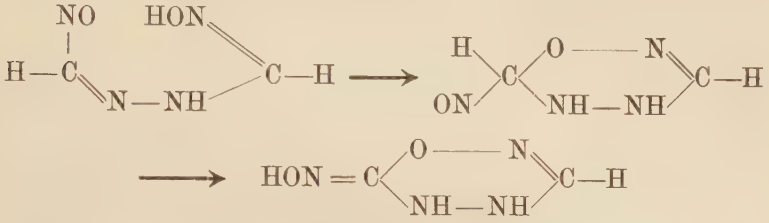
Die aus der konzentrierten Lösung auf Zusatz von Natronlauge auskristallisierenden Nadeln stellen das Natriumsalz einer neuen Säure vor. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bilden sie ein scharlachrotes Pulver, das bei raschem Erhitzen explodiert; beim Befeuchten mit einer Spur Wasser färben sie sich zuerst orange (genau wie das Salz der Azaurolsäure!), in mehr Wasser lösen sie sich spielend mit roter Farbe; in starker Lauge, sowie in Alkohol sind sie unlöslich. Auf Zusatz von Mineralsäuren scheidet sich aus seiner wäßrigen Lösung eine Säure in orangegelben Nadeln aus, die der Azaurolsäure zum Verwechseln ähnlich sieht; daß dieselben nicht identisch sind, ergab sich jedoch sofort aus den Löslichkeitsverhältnissen der neuen Säure, die in Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln unlöslich, in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist; auch die Verschiedenheit der Natriumsalze wurde durch Vergleich erwiesen.

Schließlich wurde noch das Verhalten des Chlorhydrats gegen Brom untersucht: beim Einleiten von Bromdampf in seine gut gekühlte, wäßrige Lösung trat eine intensiv grüne Farbe auf (Nitrosokörper!) und nach kurzer Zeit schied sich ein farbloser Körper aus, der in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich und wahrscheinlich identisch mit dem durch Einwirkung von Eisenchlorid entstandenen Oxydationsprodukt war; in Alkalien löste er sich mit orangeroter Farbe; aus der Lösung in Natronlauge schieden sich nach kurzem Stehen feine gelbe Nadeln vom Aussehen des oben beschriebenen Natriumsalzes aus.

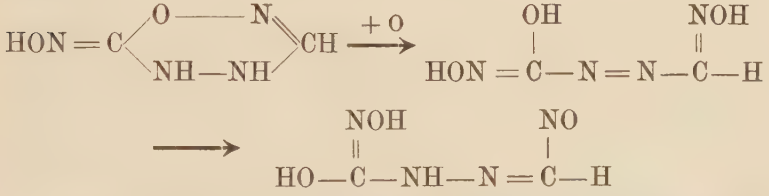
Die Untersuchung über das Umwandlungsprodukt der Methylazaurolsäure und seine interessanten Reaktionen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider nicht zum Abschluß gebracht werden; immerhin erscheint auf Grund der beobachteten Tatsachen folgende Auffassung als nicht unwahrscheinlich.

Die Beständigkeit der Base gegen konzentrierte Salzsäure ist nur mit einer ringförmigen Anordnung vereinbar; ihr

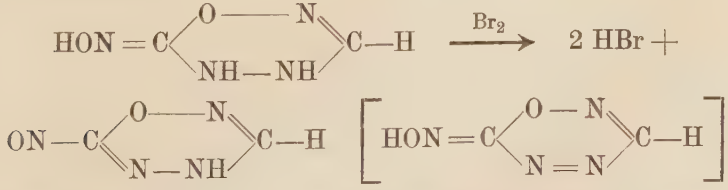
starkes Reduktionsvermögen deutet auf einen Hydrazokörper hin. Ihre Bildung ist analog der der Leukazone, jedoch erfolgt der Ringschluß hier ohne Abspaltung der Nitrosogruppe unter Wanderung eines H-Atoms:



In alkalischer Lösung wird der Ring unter gleichzeitiger Oxydation durch den Luftsauerstoff mit großer Leichtigkeit wieder geöffnet, wobei sich der entstehende Azokörper wahrscheinlich, nach Art der Azaurolsäuren, in die Nitrosohydrazonform umlagert:

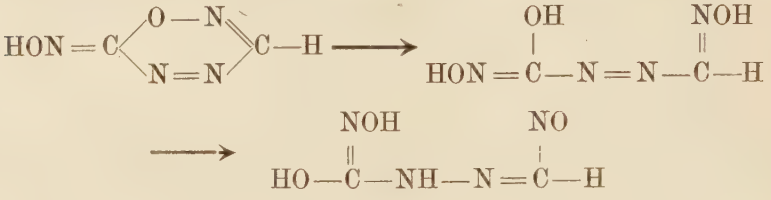


Die Oxydation in saurer Lösung führt, wie bei den analog gebauten offenen Hydrazokörpern (z. B. Hydrazoformoxim), nicht zur Bildung des Azokörpers, sondern, wie dort zu den Nitrosohydrazonen, so hier zu dem farblosen (dimolekularen?) Nitrosoleukazon



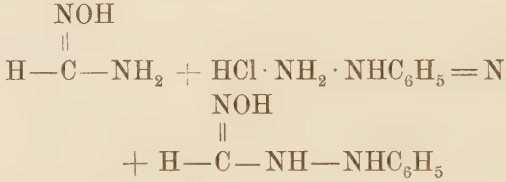
welches in der intensiv gefärbten alkalischen Lösung entweder in der Isonitrosoazoform, oder bereits in Form seines Auf-

spaltungsproduktes, welches mit dem oben erhaltenen identisch sein muß, enthalten ist.

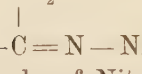


Formamidoxim und Phenylhydrazin.

Durch Umsetzung von Formamidoxim mit der berechneten Menge Phenylhydrazinchlorhydrat bildet sich in glatter Reaktion nach der Gleichung:



das schon bekannte Phenylhydrazoformaldoxim, welches E. Bamberger[1] durch Reduktion von Nitroformaldehydrazon



dem Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Nitromethan, erhalten hat.

Phenylhydrazoformaldoxim.

0,5 g Formamidoxim wurden mit einer gesättigten Lösung von 1,2 g salzsaurem Phenylhydrazin einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich von oben her intensiv orangerot und bald schied sich das Reaktionsprodukt als ebenso gefärbter, dicker Kristallbrei ab, der sich nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur noch reichlich vermehrte. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde abgesaugt,

[1] B. 35. 1084.

mehrmals mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,9 g (72% der Theorie).

Durch Waschen mit Aether läßt sich die Hauptmenge der färbenden Verunreinigung (Oxydationsprodukt!) entfernen. Zur Analyse wurde der Körper nach Bamberger durch Ausfällen aus der salzsauren Lösung mit Natriumacetat gereinigt und zersetzte sich alsdann bei 107°. Erst nach dem Umkristallisieren aus Sprit besaß er den richtigen Zersetzungspunkt 113,5°.

0,1495 g Sbst.: 0,3048 g CO_2 und 0,0811 g H_2O. — 0,1602 g Sbst.: 40,0 ccm N (16°, 719 mm).

$C_7H_9ON_3$. Ber. C 55,63 H 5,96 N 27,81
Gef. C 55,60 H 6,07 N 27,82

Der Körper zeigte alle von Bamberger erwähnten Eigenschaften, insbesondere die charakteristischen, fuchsinroten Lösungen in Säuren und die dunkelblaue Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure; in Natronlauge löst er sich mit scharlachroter Farbe. Hinzuzufügen ist nur, daß sich der Körper, besonders in Lösung, außerordentlich leicht oxydiert. Während Bamberger aus Alkohol oder Benzol vollkommen farblose Nadeln erhielt, bekam ich den Körper aus den gleichen Lösungsmitteln stets nur in ausgesprochenen Blättchen, die trotz wiederholten Umkristallisierens stets schwach orange gefärbt waren und einen prächtigen, grünen Oberflächenreflex zeigten.

Die Identität der beiden Körper wurde schließlich noch sichergestellt durch die Überführung in das von Bamberger sogenannte

Phenylazo-formaldoxim.

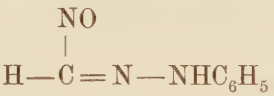
Nach den Angaben Bambergers wurde der Hydrazokörper in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, worauf sich das Oxydationsprodukt in orangegelben Flocken ausschied. Durch Umkristallisieren aus Ligroin wurde es in schönen gelben Nadeln erhalten, die bei 95° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen und sich erst über 140° zersetzen.

In Vitriolöl löste es sich mit dunkelroter Farbe und zeigte überhaupt alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Der auf solche Weise erhaltene Körper besitzt nach

Bamberger die Konstitution $H-C-N=N-C_6H_5$, ist aber nicht identisch mit dem synthetisch aus Methylnitrosolsäure und Anilin (S. 94) dargestellten Produkt. Diese Tatsache allein fände durch die beim doppelt gebundenen Stickstoff auftretende Raumisomerie ihre hinreichende Erklärung, da für einen Körper der obigen Konstitution vier verschiedene Isomere möglich sind.

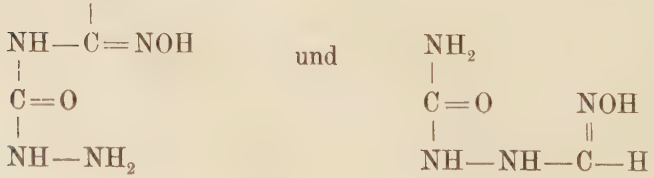
Es sprechen jedoch auch alle Eigenschaften des Körpers, so besonders seine für einen Azokörper geringe Färbung, seine relative Beständigkeit und sein Verhalten beim Erhitzen (schmilzt unzersetzt!), welches für einen halbaliphatischen Azokörper zum mindesten sehr auffällig ist, für die Auffassung desselben als Nitrosoformaldehydrazon:



Formamidoxim und Semicarbazid.

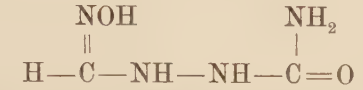
Wie mit den Chlorhydraten anderer Stickstoffbasen reagiert Formamidoxim auch mit salzsaurem Semicarbazid schon beim Erwärmen der wäßrigen Lösungen der beiden Komponenten. Dabei waren von vornherein zwei Möglichkeiten gegeben, je nachdem die am Kohlenstoff, oder die an Stickstoff gebundene Amidogruppe in Reaktion tritt, was zu den beiden Körpern

I. II.



führt. Es zeigte sich, daß nur der Hydrazokörper II und zwar in vorzüglicher Ausbeute entsteht.

Formoxim-hydrazocarbonamid.



Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man 1 g Formamidoxim mit 1,75 g salzsaurem Semicarbazid in 10 ccm Wasser gelöst 5—10 Minuten lang in einem Wasserbad von 60°, hält dann noch zur Vervollständigung der Umsetzung einige Augenblicke in das siedende Wasserbad und kühlt hierauf schnell ab; dabei erstarrt die Flüssigkeit gewöhnlich schon von selbst, sofort aber beim Reiben mit einem Glasstab, zu einem dicken weißen Kristallbrei, der abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute an dem fast reinen Rohprodukt (Zers.P. 153°) erreicht beim Arbeiten in genügender Konzentration 80% der Theorie. — Zur Analyse wurde der Körper, der sich auch bei vorsichtigem Umkristallisieren aus Wasser teilweise zersetzt[1], wie die Gasentwicklung und das Sinken des Schmelzpunktes anzeigen, auf folgende Weise gereinigt: er wurde unter Kühlung in verdünnter Salzsäure gelöst, auf einmal mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt und möglichst rasch filtriert; aus dem Filtrat kristallisiert er bald in vollkommen weißen, mikroskopischen Nadeln aus, die sich bei 154° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung zersetzen.

0,1405 g Sbst: 0,1042 g CO_2, 0,0690 g H_2O. — 0,1304 g Sbst.: 0,0951 g CO_2, 0,0641 g H_2O. — 0,0968 g Sbst.: 40,9 ccm N (17°, 729 mm).

$C_2H_6O_2N_4$.	Ber.	C 20,34		H 5,08		N 47,45
	Gef.	C 20,23	19,89	H 5,49	5,50	N 47,34

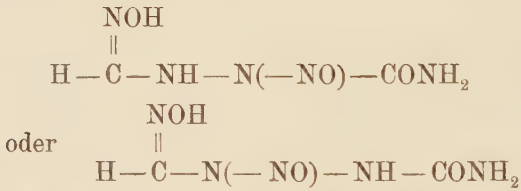
Der Hydrazokörper löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem, jedoch nicht ohne teilweise Zer-

[1] Die Darstellung analysenreiner Präparate hat in der ganzen Reihe der hier behandelten stickstoffreichen Methanderivate bei ihrer Zersetzlichkeit recht erhebliche Schwierigkeiten bereitet.

setzung; in den meisten übrigen Lösungsmitteln ist er unlöslich. In Mineralsäuren löst er sich farblos, in Alkalien mit gelber Farbe, die allmählich infolge Oxydation dunkelrot wird.

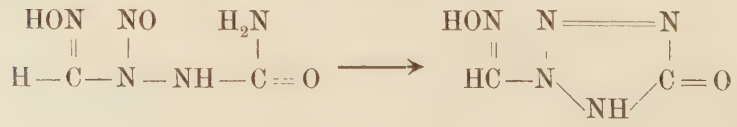
Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine dunkelblaue Färbung, die nach einigen Augenblicken in grün umschlägt; mit Silbernitrat entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der sich rasch schwärzt; ammoniakalische Siberlösung wird sofort reduziert.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Hydrazokörpers scheidet sich ein schön kristallisierter, farbloser Körper aus, der die Eigenschaften eines Stickstoff-Nitrosokörpers besitzt und wahrscheinlich nach einer der beiden Formeln



zusammengesetzt ist. Er löst sich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig sehr schwer und nicht ohne Zersetzung, konnte daher durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden; Zers.-P. 98°; der Körper gibt sofort die Liebermannsche Reaktion, scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung massenhaft Jod aus, löst sich in Alkalien mit goldgelber Farbe und wird beim Ansäuern dieser Lösung zum Teil unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt; mit Eisenchlorid gibt er eine schwach braunrote Färbung.

Unter Annahme der zweiten Formulierung wurde versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid den Körper zum Tetrazolringschluß zu bewegen, jedoch ohne Erfolg.



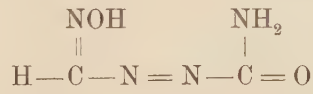
Oxydation.

Mit Salpetersäure reagiert der Hydrazokörper heftig unter vorübergehender Bildung des Azokörpers (rotbraune Färbung!), der jedoch sogleich wieder unter lebhafter Gasentwicklung zerstört wird. Fast ebenso heftig wirkt Chromsäure ein.

Kaliumpersulfat in saurer Lösung beginnt erst bei Wasserbadtemperatur in Reaktion zu treten, jedoch — wie unter diesen Bedingungen zu erwarten — unter vollsändiger Zertrümmerung des Moleküls. Auch nach der von J. Thiele bei ähnlich gebauten Körpern angewandten Methode — durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat — gelang die Isolierung des Azokörpers nicht. Bei Anwendung von Eisenchlorid wurden stets eisenhaltige gelbe bis blaugrüne Produkte erhalten.

Schließlich führte die, schon bei der Darstellung der Methylazaurolsäure mit Vorteil angewandte Oxydation mit Brom in saurer Lösung zum Ziel.

Formoxim-azocarbonamid.



In die stark gekühlte, wäßrige Suspension von 1,5 g Formoximhydrazocarbonamid wurde in dem bei der Azaurolsäure beschriebenen Apparat die berechnete Menge Brom (2,1 g) eingeleitet. Während der Hydrazokörper langsam verschwindet, scheidet sich gleichzeitig das Oxydationsprodukt als schön orangerotes schweres Kristallpulver ab. Die Ausbeute (1,4 g) ist fast quantitativ.

Bei der großen Zersetzlichkeit des Körpers gelang es nicht, ihn durch Umkristallisieren in analysenreinem Zustand zu erhalten; die aus Eisessig erhaltenen Präparate zersetzten sich bei 123—126° und ergaben stets einen zu niedrigen Wert für Kohlenstoff (I); beim Umkristallisieren aus Ameisen-

säure stieg der Zersetzungspunkt bis auf 138°, jedoch zeigten die Analysen (II), daß die so dargestellten Präparate eine Beimengung mit geringerem Stickstoffgehalt enthielten.[1]

(I.) 0,1327 g Sbst.: 0,0945 g CO_2, 0,0481 g H_2O. — 0,1389 g Sbst.: 61,0 ccm N (17°, 715 mm). — (II.) 0,1382 g Sbst.: 0,1061 g CO_2, 0,0480 g H_2O. — 0,1161 g Sbst.: 49,8 ccm N (19°, 716 mm). — 0,1087 g Sbst.: 45,7 ccm N (17°, 723 mm).

$C_2H_4O_2N_4$. Ber. C 20,69 H 3,44 N 48,28

I. Gef. C 19,42 H 4,05 N 48,50

II. Gef. C 20,94 H 3,88 N 47,11, 47,08

In kaltem Wasser löst sich der Azokörper sehr wenig, leicht dagegen in der Hitze, wobei er aber eine teilweise Zersetzung erleidet: es entweicht Blausäure (am Geruch zu erkennen!), der Zersetzungspunkt wird erniedrigt und die Lösung zeigt schon nach kurzem Erwärmen eine intensiv grünbraune Färbung mit Eisenchlorid, während die kalt bereitete Lösung des Azokörpers keine Eisenchloridreaktion gibt. In Alkohol und Eisessig löst er sich auch in der Wärme sehr schwer, in Methylalkohol, Aceton, Essigester und Aether fast gar nicht, ebensowenig in Benzol; in Pyridin löst er sich spielend, wahrscheinlich unter Salzbildung, da er daraus nicht mehr unverändert gefällt werden kann. Am geeignetsten zur Kristallisation erwies sich wasserfreie Ameisensäure, woraus er bei langsamem Erhalten in lebhaft orangerot gefärbten, meist sternförmig gruppierten, breiten Nadeln kristallisiert, die, unter dem Mikroskop betrachtet, den Eindruck vollkommener Einheitlichkeit machen.

Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft der Körper lebhaft, ebenso im Schmelzröhrchen unter Hinterlassung eines braunen Rückstandes; mit Phenol-Schwefelsäure gibt er die Thielesche Azoreaktion,[2] die sich in ihren Erscheinungen vollkommen mit der Liebermannschen Nitrosoreaktion deckt.

[1] Der Azokörper gibt beim Aufbewahren langsam Ammoniak ab (Geruch!), ohne sich äußerlich zu verändern.

[2] A. 271. 132.

Er besitzt den Charakter einer ziemlich starken Säure (Rötung von Lakmustinktur, Zerlegung von Carbonaten!) wird aber durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung gefällt. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat und wenig Ammoniak einen rotbraunen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen langsam reduziert; das rotbraune Kupfersalz löst sich mit derselben Farbe in Ammoniak; Barium- und Bleisalz sind wasserlöslich.

Beim Kochen wird die wäßrige Lösung des Azokörpers nicht entfärbt; beim Erwärmen mit Natronlauge verschwindet dagegen die Farbe rasch vollständig unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak; beim Ansäuern entweicht Kohlensäure und massenhaft Blausäure, entsprechend der Zerlegung

$$H-C(=N-OH)-N=N-C(=O)-NH_2 \longrightarrow HCN + N_2 + NH_3 + CO_2$$

Die alkalische Lösung besitzt etwa die Farbe einer Bichromatlösung; sie ist heller als die der Salze der isomeren Methylazaurolsäure.

Versuche, den Körper an der Azogruppe hydrolytisch zu spalten, führten zu keinem Resultat; weder in alkoholischer, noch in wäßriger Lösung bei Anwendung von Ammoniak, Soda oder fixem Alkali ergaben sich Andeutungen für die Bildung eines Nitrosokörpers.

II. Über die Knallsäure.

Knallsäure aus Formamidoxim.

Starke Salpetersäure wirkt auf die wäßrige Lösung des Formamidoxims, wie schon Lossen und Schifferdecker bemerkt haben, außerordentlich heftig ein: unter starker Erwärmung und lebhafter Gasentwicklung wird die Substanz vollkommen zerstört. Läßt man die Reaktion bei Anwesenheit von Silbernitrat vor sich gehen, so gelingt es, eines der primären Spaltstücke, die Knallsäure in Form ihres Silbersalzes festzuhalten, welche sonst einer weiteren Spaltung anheimfällt, wobei

Ameisensäure und Hydroxylamin beziehungsweise deren Umsetzungsprodukte mit Salpetersäure entstehen.

Die Zerlegung findet nach dem Schema statt:

Das Ammoniak entweicht infolge der Wechselwirkung mit Salpetersäure als Stickoxydul.

Die Isolierung des Knallsilbers bei der erwähnten Reaktion gelingt nur bei genauer Einhaltung der folgenden Vorschrift:

0,5 g reines Formamidoxim werden im weiten Reagensglas mit 1 g fein gepulvertem Silbernitrat vermischt und mit 2 ccm Salpetersäure (D. 1,15) versetzt. Auf Zugabe von 2 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1,4) setzt sehr bald die Reaktion unter Gelbfärbung und Gasentwicklung ein und steigert sich rasch zu großer Heftigkeit. Wenn sich in diesem Stadium Knallsilber abgeschieden hat, bringt man die Reaktion durch rasches Kühlen zur Ruhe und erhält so in reichlicher Menge die schönen weißen Nadeln des Salzes.

Analyse des Rohprodukts:

0,2457 g Sbst.: 0,2320 g AgCl.

CNOAg. Ber. Ag 72,00 Gef. Ag 71,08.

Zur Erkennung des Knallsilbers hätte die starke Explosivität des Salzes, sowie seine Spaltung durch konzentrierte Salzsäure in Ameisensäure und Hydroxylamin bereits genügt; letzteres wurde durch die bekannten Reaktionen mit Fehlingscher Lösung, mit Quecksilberchlorid und Natronlauge, sowie mit Kupferacetat[1] nachgewiesen.

Zur vollkommenen Sicherheit wurde noch ein Teil des rohen Knallsilbers in das leichter zu reinigende Knallsilber-Knallkalium von J. Liebig übergeführt.

Die Umsetzung wurde durch kurzes Erwärmen des Knallsilbers mit einer wäßrigen Lösung von $^1/_2$ Molekül Chlorkalium bewirkt und das Filtrat vom Chlorsilber auf dem Wasserbad

[1] A. 353. 95.

eingeengt. Das in prächtigen Nadeln ausgeschiedene Salz wurde aus wenig kochendem Wasser umkristallisiert.

0,0929 g Sbst.: 0,0579 g AgCl.

$C_2O_2N_2KAg$. Ber. Ag 46,75 Gef. Ag 46,91.

Es detoniert beim Erhitzen fast ebenso heftig wie Knallsilber, ist aber viel weniger empfindlich gegen Erschütterungen.

Über die freie Knallsäure.

Eine wäßrige Lösung von Knallnatrium wurde nach der Vorschrift von Nef[1] durch allmähliches Eintragen von 8% Natriumamalgam in eine Suspension von 32 g Knallquecksilber in 150 ccm Wasser unter fortwährendem Schütteln dargestellt. Von der quecksilberfreien, fast farblosen Lösung, welche etwa 10% Knallnatrium enthält, wurde ein Teil unter stärkster Kühlung im Kältegemisch mit verdünnter Schwefelsäure (20%) angesäuert, wobei sie vorübergehend eine intensiv gelbe Farbe annahm, welche davon herrührt, daß schon bei dieser Prozedur durch Polymerisation in geringer Menge Metafulminursäure gebildet wird, die sich auch zum Teil in fester Form abscheidet und mit in den Aether geht. Die freie Knallsäure, deren charakteristischer, betäubender Geruch sie unschwer von der weit weniger heftig riechenden Blausäure unterscheiden läßt, wurde möglichst rasch und unter beständiger Kühlung durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether von —18° aufgenommen.

Zum Nachweis der Knallsäure wurde ein Teil der Aetherlösung mit schwach salpetersaurer Silbernitratlösung durchgeschüttelt, wobei eine reichliche Kristallisation von Knallsilber mit allen Eigenschaften dieses Salzes erhalten wurde.

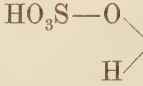
Von dem im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparat gaben 0,1305 g Sbst.: 0,1234 g AgCl

CNOAg. Ber. Ag 72,00
Gef. Ag 71,18

Beim Schütteln des die Knallsäure enthaltenden Aethers mit angesäuerter Chlorbariumlösung entsteht nicht die geringste Trübung, welche die Anwesenheit von Schwefelsäure

[1] A. 280. 307.

sofort verraten hätte. Ebensowenig ließ sich im Aether eine Spur von Schwefelsäure nachweisen, als eine Knallnatriumlösung mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure (2 Äquiv.) zerlegt wurde.

Damit ist die Nefsche Annahme einer Addition von Schwefelsäure an Knallsäure unter Bildung von Formylsulfatoxim  experimentell widerlegt.

In der gleichen Weise ließ sich die Knallsäure auch durch Oxalsäure in Freiheit setzen, ohne daß sich ein Additionsprodukt gebildet hätte. In dem ätherischen Extrakt konnte keine Spur von Oxalsäure [durch Schütteln mit essigsaurem Barium] nachgewiesen werden, dagegen ließ sich genau wie oben Knallsilber regenerieren.

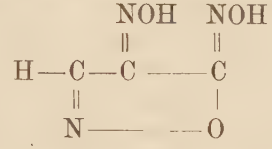
Die ätherische Lösung enthielt daher in beiden Fällen die Knallsäure in freiem Zustand.

Destillation der Knallsäure.

Um zu zeigen, daß die freie Knallsäure nicht nur in Lösung, sondern auch in Gasform, genau wie Blausäure, existenzfähig sei, wurde eine [wie oben] frisch bereitete, stark gekühlte Aetherlösung mittels Capillare an der Luftpumpe verdampft. Die Aetherdämpfe passierten einen mit einer Kältemischung [Eis-Kochsalzlösung] beschickten Schlangenkühler und gelangten von da in eine Vorlage, wo sie in salpetersaurer, etwa fünfprozentiger Silbernitratlösung absorbiert wurden. Schon nach kürzester Zeit trübte sich die Flüssigkeit in der Vorlage und es schieden sich in reichlicher Menge die charakteristischen Nadeln des Knallsilbers aus. Zur sicheren Identifizierung dienten die enorm explosiven Eigenschaften des Salzes, sowie die Spaltung durch konzentrierte Salzsäure, bei der das gebildete Hydroxylamin durch sein Verhalten gegen Fehlings Reagens, gegen ammoniakalische Silberlösung, Quecksilberoxyd und gegen Kupferacetat einwandfrei nachgewiesen wurde.

Die Beobachtungen Scholviens über die Umwandlung, welche die Knallsäure in der ätherischen Lösung nach einiger Zeit erfährt, fanden sich vollauf bestätigt: unter bedeutender Erwärmung trat die Polymerisation zur Metafulminursäure ein, der fürchterliche Geruch der Knallsäure war verschwunden, mit Silbernitrat entstand ein scharlachroter Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure vollkommen löste, mithin kein Knallsilber mehr enthielt. Die Metafulminursäure ließ sich nach den Angaben Scholviens leicht isolieren.

Über die Metafulminursäure (Isonitrosoisoxazolon-oxim).



Zur präparativen Darstellung dieser Säure wurde in der Umsetzung von Formylchloridoxim mit der berechneten Menge Soda eine vorzügliche Methode gefunden, welche fast theoretische Ausbeuten lieferte.

Formylchloridoxim.

Das Knallsilber wurde nach der, von Nef[1] angegebenen, ausgezeichneten Methode aus 60 g Silber dargestellt und stets vollkommen rein und in guter Ausbeute gewonnen. Zweckmäßig verarbeitet man nicht mehr als 10 g Silber auf einmal (in einem geräumigen Erlenmeyer), da sonst die plötzlich einsetzende Reaktion leicht zu heftig wird. Je zwei Portionen des schön kristallisierten, schneeweißen Silbersalzes (24 g) wurden zusammen scharf abgesaugt, wiederholt mit Eiswasser gewaschen und sogleich mit 20prozentiger Salzsäure zerlegt. Das zusammengeballte Chlorsilber, welches beim nachfolgenden Ausschütteln mit Aether hinderlich ist, wurde rasch abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen, bis der Geruch nach Knallsäure verschwunden war. Das stets kühl gehaltene Filtrat

[1] A. 280. 308.

wurde fünfmal mit Aether extrahiert, letzterer zur Entfernung überschüssiger Salzsäure mit wenig Wasser durchgeschüttelt und dann zwölf Stunden über Chlorcalcium getrocknet.

Ebenso glatt, aber umständlicher, gelingt die Darstellung des Formylchloridoxims aus Knallquecksilber, welches zu diesem Zweck erst in Knallnatrium übergeführt werden muß. Zerlegt man nämlich das Quecksilbersalz direkt mit Salzsäure, wobei, wohl infolge der Bildung von Calomel, eine trübe Lösung entsteht, so werden beim Ausschütteln mit Aether auch Spuren von Quecksilber mit aufgenommen.[1]

Darstellung der Metafulminursäure.

Die aus 24 g Knallsilber erhaltene Aetherlösung von Formylchloridoxim wurde in einem tarierten Kolben mit Capillare zuerst bei 15° eingedampft. Gegen Ende der Operation wurde das Wasserbad entfernt; der Kolben kühlte sich stark ab, so daß die Lösung ohne die Gefahr einer Zersetzung bis zur vollständigen Entfernung des Aethers eingedampft werden konnte. Das Formylchloridoxim hinterblieb stets in prächtigen, sternförmig gruppierten, farblosen Nadeln von betäubendem Geruch. Der Kolben wurde nun rasch äußerlich getrocknet, gewogen und der Inhalt (13 g) in wenig Eiswasser gelöst. Dazu ließ man unter guter Kühlung eine möglichst konzentrierte Lösung von 8,5 g Soda zutropfen. Alsbald bemerkt man beim Einfallen jedes Tropfens eine intensiv goldgebe Färbung (Natriumsalz der Metafulminursäure!), die beim Umschütteln wieder verschwindet. Sobald dieselbe bestehen bleibt, darf kein Alkali mehr zugegeben werden; nach kurzem Reiben der Gefäßwände, gewöhnlich aber schon vorher während des Zutropfens, scheidet sich in reichlicher Menge die Metafulminursäure in schneeweißen Floken aus, die abgesaugt, einige Male mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden. Ausbeute 7 g.

Die so dargestellte Säure enthält Kristallwasser; nach zweistündigem Trocknen auf Ton schmilzt sie bei 85—87° und

[1] Vgl. R. Scholl B. 27. 2818.

zersetzt sich erst über 100°; nach dreitägigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure war die Säure gewichtskonstant und zeigte den Zersetzungspunkt 102°; die Analyse ergab, daß das Rohprodukt noch nicht vollkommen rein war.

0,1236 g Sbst.: 0,1211 g CO_2, 0,0336 g H_2O. —
$C_3H_3O_3N_3$. Ber. C 27,92 H 2,32
Gef. C 26,72 H 3,04

Sie wurde daher, unter Vermeidung von längerem Erwärmen aus heißem Wasser umkristallisiert[1], im Exsiccator über Schwefelsäure entwässert und an der Quecksilberluftpumpe über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie verpufft dann, ohne vorher zu sintern, bei 106°.

0,1520 g Sbst.: 0,1561 g CO_2, 0,0337 g H_2O. — 0,1027 g Sbst.: 29,6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_3H_3O_3N_3$. Ber. C 27,91 H 2,32 N 32,56
Gef. C 28,01 H 2,48 N 32,21

Beim raschen Erhitzen auf dem Spatel verpufft die wasserfreie Säure ganz schwach, gegen Schlag und Reiben ist sie — im Gegensatz zu den Angaben Scholviens — vollkommen unempfindlich. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem dagegen leicht löslich und kristallisiert daraus in glasglänzenden Nadeln, die allmählich verwittern; in Alkohol ist sie sehr leicht löslich, ziemlich leicht auch in Aether, unlöslich in Benzol und Gasolin; aus warmem Eisessig kristallisiert sie in rhombischen Prismen, die sich unscharf bei 101° zersetzen.

Reaktionen: Die kalt bereitete wäßrige Lösung[2] gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure sofort verschwindet; Silbernitrat erzeugt einen zinnoberroten, Bleiacetat einen zitronengelben Niederschlag; salpetersaures Quecksilberoxyd läßt nach einiger Zeit einen

[1] Vgl. dazu S. 131.

[2] Schon bei ganz kurzem Erwärmen mit Wasser tritt teilweise Umlagerung ein, so daß gleichzeitig die Reaktionen der Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure auftreten.

organgelben, Kupferacetat sofort einen rotbraunen Niederschlag entstehen.

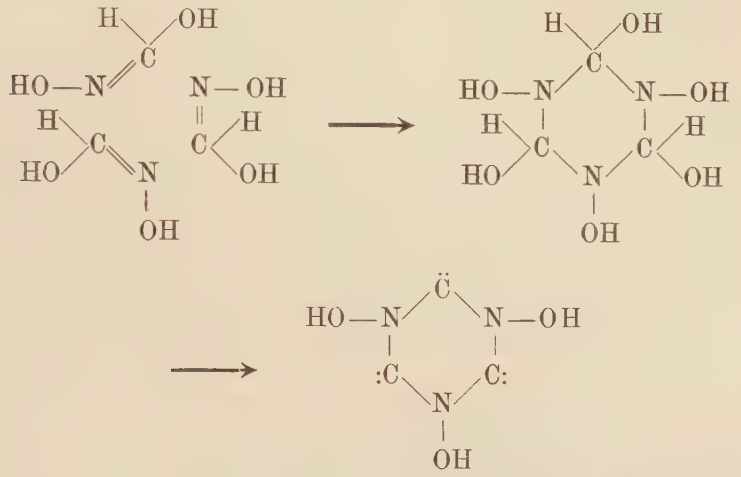
Zum einwandfreien Nachweis der Identität der Säure mit der Scholvienschen „Isocyanursäure“ wurde diese genau nach seinen Angaben dargestellt.[1] Man erhält dabei aus der feuchten Aetherlösung zuerst eine wasserhaltige Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 86° schmilzt, nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105° verpufft. Die Mischprobe mit meiner Säure vom Zers.P. 106° zersetzte sich, ohne vorher zu sintern, zwischen 105 und 106°. Ihre Eigenschaften waren vollkommen die gleichen, wie die der Metafulminursäure aus Formylchloridoxim und Soda; sie war ebenfalls unlöslich in Benzol und besaß in trockenem Zustand, auch nach dem Umkristallisieren aus absolutem Aether nicht die geringsten explosiven Eigenschaften. Die in einigen Punkten abweichenden Angaben über die Reaktionen der Säure erklären sich aus ihrer leichten Veränderlichkeit in wäßriger Lösung (vgl. unten!), dagegen muß bezüglich der Explosivität der Säure ihrem Entdecker ein Irrtum unterlaufen sein.

Das Hydrat der Metafulminursäure.

Die glasglänzenden Kristalle der Metafulminursäure vom Schm.P. 86°, wie sie beim Umkristallisieren der lufttrockenen, aber auch der wasserfreien Säure erhalten werden, enthalten, wie schon erwähnt, Kristallwasser, das zum Teil schon an der Luft, vollständig erst im Vakuum entweicht, unter Bildung der Säure vom Zrs.P. 106°. Auf Grund einer nur annähernd stimmenden Elementaranalyse eines „nur zwischen Fließpapier abgepreßten“ Präparates nimmt Scholvien für das Hydrat die Formel $C_3H_3O_3N_3 + 3\ H_2O$ an. Auf dieser Annahme fußend, haben erst neuerdings Palazzo und Tamburello[2] versucht, die Bildung der Metafulminursäure nach der Nefschen Formulierung zu erklären; sie nehmen an, die Knallsäure befinde sich in der Aetherlösung zuerst als Hydrat

[1] J. f. pr. Ch. 32. 462. [2] G. 37. (I.) 7.

(Formhydroxamsäure), dieses polymerisiere sich, ganz analog wie die Cyansäure zur Cyanursäure, zu dem Scholvienschen Trihydrat, aus dem durch Wasserabspaltung die wahre Metafulminursäure hervorgehe:



Die Leichtigkeit, mit welcher das Hydrat sein Wasser abgibt — schon beim Liegen an der Luft geht es zum größten Teil (bis auf 4,5%) in kurzer Zeit weg — zeigt schon, daß es sich nur um einfaches Kristallwasser handelt, womit auch die Tatsache übereinstimmt, daß das Anhydrid aus Wasser sofort wieder als Hydrat kristallisiert. Andrerseits haben verschiedene Bestimmungen der Gewichtsabnahme des frisch dargestellten Hydrats ergeben, daß dasselbe niemals 3 Moleküle Wasser enthält.

Je eine Probe der nach Scholvien (1.) und der nach dem neuen Verfahren (2.) dargestellten Säure wurde aus Wasser umkristallisiert und 4 Stunden zwischen Filtrierpapier getrocknet; der Schmelzpunkt der beiden Präparate lag zwischen 84° und 85°. Die Kristalle waren noch vollkommen durchsichtig ohne die geringsten Anzeichen von Verwitterung. Sie wurden nun gewogen, 48 Stunden über Schwefelsäure im Vakuum der Wasserluftpumpe und weitere 4 Stunden im

absoluten Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zum konstanten Gewicht getrocknet; Zersetzungspunkt 106°.

1. 0,198 g Sbst. hatten verloren 0,0377 g H_2O = 19,0%
2. 0,343 g Sbst. hatten verloren 0,0669 g H_2O = 19,5%

$C_3H_3O_3N_3 + 2\,H_2O$ Ber. 21,81

$C_3H_3O_3N_3 + H_2O$ Ber. 12,24

Diese Zahlen lassen keinen sicheren Schluß auf die Menge des Kristallwassers in der frisch umkristallisierten Säure zu, da dieselbe noch mechanisch anhaftendes Wasser enthalten haben kann; andrerseits könnte sie aber auch schon einen Teil ihres Hydratwassers verloren haben. Mehr wie 2 Moleküle enthält sie jedoch keinesfalls, sondern wahrscheinlich nur eines, entsprechend der Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3 \cdot H_2O$.

Eine konstitutionell verschiedene Formulierung für das Hydrat, wie etwa die eines offenen Trioxims

$$\begin{array}{ccccccc} H- & C & - & C & - & C & -OH \\ & \| & & \| & & \| & \\ & NOH & & NOH & & NOH & \end{array}$$

ist schon wegen seiner geringen Wasserlöslichkeit unwahrscheinlich; eine solche Verbindung müßte mindestens ebenso leicht löslich sein, wie ihr Nitril, die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, die sich ja spielend in Wasser löst. Daß Anhydrid und Hydrat gleiche Konstitution besitzen, geht auch daraus hervor, daß der Schmelzpunkt der Mischprobe bei 92°, also höher als der des Hydrats (86°) liegt.

Metafulminursäure aus Formylchloridoxim und Ammoniak.

Bei der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf ätherische Formylchloridoximlösung, welche schon Ehrenberg verfolgt hatte, erhielt Nef das Ammonsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure NC—C (: NOH) —C (: NOH) OH, deren Bildung er durch eine Reihe aufeinanderfolgender Anlagerungen und Abspaltungen zwischen Formylchloridoxim und Knallammonium zu erklären sucht. Beim Nacharbeiten der Nefschen Vorschrift wurde aber bereits die primäre Bildung der Metafulminursäure an der intensiven Gelbfärbung

erkannt, die bei jedesmaligem Zusatz von Ammoniak vorübergehend entsteht.

Aus der folgenden Isolierung dieser Säure geht mit Sicherheit hervor, daß das Formylchloridoxim auch durch Ammoniak (wie überhaupt durch Hydroxylionen) einfach in Chlorwasserstoff und Knallsäure zerlegt wird, welche primär stets in Metafulminursäure übergeht.

Zu einer wäßrigen Lösung von Formylchloridoxim wurde unter Kühlung die berechnete Menge 4prozent. Ammoniak zugetropft. Es trat auch hier die charakteristische Gelbfärbung beim Einfallen der Tropfen auf und zum Schluß schieden sich in reichlicher Menge weiße Flocken vom Schm.P. 81° aus, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 100° verpufften. Kristallisation aus Wasser, wie auch alle sonstigen Eigenschaften stimmten vollkommen mit der Metafulminursäure überein.

Die Umlagerung der Metafulminursäure in Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure.

1 g Metafulminursäure wurde in 6 ccm Wasser durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst; nach dem Erkalten konnte diese Lösung weder durch Reiben, noch durch Impfen mit einigen Kriställchen Metafulminursäure zur Kristallisation gebracht werden und zeigte auch gegenüber Schwermetallsalzen ein geändertes Verhalten (Silbernitrat lieferte nicht mehr ein rotes, sondern ein gelbes Salz; die Färbung mit Eisenchlorid zeigte einen anderen Ton). Sie wurde fünfmal ausgeäthert, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum verdampft. Der Rückstand (0,6 g) bestand aus weißen Kristallkrusten, die von 110° an sinterten und sich bei 118° unter Bildung eines gelben Schaumes zersetzten.

Die Eigenschaften der neuen Säure und die der Nefschen Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure: sie ist spielend löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, ziemlich in Aether, unlöslich in Benzol und Gasolin; Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Färbung, die an der Einfallstelle und mit einem Überschuß von Eisenchlorid blaurot er-

scheint und durch Salzsäure nicht zum Verschwinden gebracht wird. Mit Silbernitrat entsteht langsam ein gelbes, kristallinisches Silbersalz, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich; aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit, rasch beim Erwärmen ,ein roter flockiger Niederschlag aus (Silbersalz des Oxy-isonitroso-isoxazolonimids S. 134). Bleinitrat gibt einen hell crême-gelben Niederschlag, Mercurinitrat einen gelben, Kupferacetat ein spinatgrünes Salz. In Alkalien löst sich die Säure mit hellgelber Farbe, beim Erhitzen färbt sich die Lösung unter Ammoniakentwicklung dunkel braunrot. Der Vergleich der durch Umlagerung erhaltenen Substanz mit der nach Nefs Methode dargestellten Säure[1] erwies die vollständige Identität in allen Reaktionen; die Mischprobe beider zersetzte sich von 116° an.

Während die Eigenschaften der Säure mit Ausnahme des sauren Geruchs, den sie besitzen soll, nach meinen Erfahrungen in reinem Zustand jedoch nicht besitzt, in vollkommener Übereinstimmung mit den Angaben Nefs gefunden wurden, konnte ihr Gehalt an $^1/_2$ Molekül Kristallwasser nicht bestätigt werden.

Die nach Nef aus dem Ammoniaksalz gewonnene Säure vom Zersetzungspunkt 118—119° ergab unzweifelhaft die einfache Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$.

0,1433 g Sbst.: 0,1458 g CO_2, 0,0354 g H_2O. — 0,1274 g Sbst.: 36,6 ccm N (16°, 718 mm).

$C_3H_3O_3N_3$	Ber. C 27,91	H 2,32	N 32,56
$C_3H_3O_3N_3 + {}^1/_2H_2O$	Ber. C 26,09	H 2,90	N 30,43
	Gef. C 27,75	H 2,76	N 31,97

Bei verschiedenen Versuchen, die Säure umzukristallisieren wurde beobachtet, daß die Schmelzpunkte der erhaltenen Produkte meistens tiefer lagen, als vor dem Umkristallisieren, was darauf schließen läßt, daß dabei die Säure entweder teil-

[1] Bei raschem Absaugen des aus Formylchloridoxim und Ammoniak erhaltenen Salzes kam es wiederholt vor, daß sich dasselbe noch auf dem Filter oder auf Ton plötzlich unter großer Wärme- und Rauchentwicklung zersetzte; durch Auswaschen mit kaltem, absolutem Alkohol kann man dies verhindern.

weise zersetzt wird, oder daß sie Lösungsmittel gebunden enthält. Aus Eisessig kristallisiert sie, wie auch Nef angibt, in vollkommen farblosen Tafeln, die aber schon bei 106° sintern und bei 114° schmelzen. Ebenso erhält man beim Umlösen aus Chloroform-Aether ein schneeweißes, vollkommen einheitlich aussehendes Produkt, das jedoch bereits bei 110° schmilzt. Auch nach dem Umkristallisieren aus Aether-Gasolin, wodurch Nef seine Präparate gereinigt hat, wird die Säure in weniger reiner Form zurückerhalten (Zers.P. 117—118°) und lieferte daher keine genauen Werte.

0,2190 g Sbst.: 0,2181 g CO_2, 0,0582 g H_2O

Gef. C 27,16, H 2,97

Am reinsten war stets das Rohprodukt aus reinem Ausgangsmaterial.

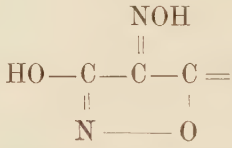
Durch Alkalien erfolgt die Umlagerung der Metafulminursäure in Cyanisonitroso-acethydroxamsäure augenblicklich: sie löst sich in Natriumacetat, Soda, Ammoniak oder Lauge mit intensiv zitronengelber Farbe, die aber momentan verblaßt. Bei sofortigem Ansäuern wird, selbst aus konzentrierten Lösungen, die schwer lösliche Metafulminursäure nicht mehr ausgeschieden; dagegen wurde beim Ausäthern stets die Nefsche Säure vom Schm.P. 118° erhalten.

Beim Übergießen mit gesättigter Barytlösung entsteht ebenfalls zuerst eine intensiv gelbe Lösung, aus der das schwach gelbe Bariumsalz der Nefschen Säure auskristallisiert (löslich auf Zusatz von mehr Wasser). Durch Hydroxylamin erfolgt die Isomerisation auch bei vollkommenem Ausschluß von Wasser schon unter 0°, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

Das von Scholvien in alkoholischer Lösung gewonnene sekundäre, gelbe Ammoniumsalz ist identisch mit dem von Nef beschriebenen Ammoniumsalz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Bei der Darstellung nach Scholvien mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst ein intensiv gelber Niederschlag (Salz der Metafulminursäure!), der aber nicht isoliert werden kann, sondern fast momentan heller wird; das erhaltene zart gelbe Pulver zersetzte sich

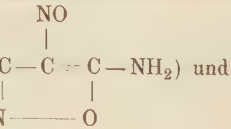
etwas unscharf bei 124°. Das Nefsche Ammoniaksalz (das ziemlich viel Ammoniumchlorid enthält) wurde aus verdünntem Alkohol (50%) umkristallisiert und zersetzte sich dann bei 128°. Die Lösungen beider Salze zeigten vollkommen die gleichen charakteristischen Reaktionen, welche die Nefsche Säure von der Metafulminursäure unterscheiden: blaustichig rote, gegen Salzsäure beständige Eisenchloridreaktion, gelbes Silbersalz; mit Bleinitrat crême-gelber, mit Kupferacetat grüner Niederschlag. Der sicherste Nachweis der Identität beider Salze wurde durch die Isolierung der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure aus dem Scholvienschen Ammoniaksalz erbracht. Sie hinterblieb nach dem Verdampfen der, durch Ansäuern und Ausäthern der Lösung des Ammoniaksalzes, gewonnenen Aetherlösung in weißen Kristallkrusten vom Schm.P. 118° mit allen früher angegebenen Eigenschaften. Die Mischprobe mit der nach Nef dargestellten Säure zersetzte sich von 116° an.

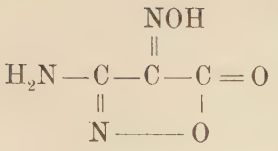
Oxy-isonitroso-isoxazolonimid.



Sowohl die Scholviensche, wie die Nefsche Säure zeigen eine eigentümliche Reaktion beim Erwärmen mit Soda, die beiden Forschern entgangen zu sein scheint.

Erwärmt man nämlich die schwach gelbe Lösung in Soda kurze Zeit auf dem Wasserbad, so färbt sie sich tief rot, etwa wie Kaliumbichromatlösung, ohne daß dabei Ammoniak entweicht. Säuert man nun unter Kühlung vorsichtig an, so kristallisiert ein orange-roter Körper aus,[1] der dem unten (S. 142) beschriebenen Amido-isonitroso-isoxazolon:

[1] Das Filtrat ist intensiv grün gefärbt (vielleicht infolge der Bildung der Nitroso-enolform ) und wird mit Alkalien wieder rot.



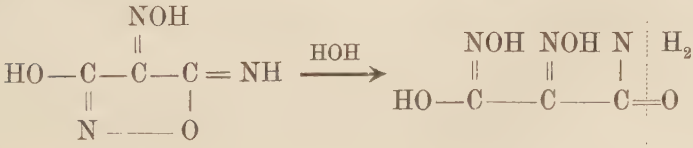
zum Verwechseln ähnlich sieht. Sein Zersetzungspunkt, seine Schwerlöslichkeit, sowie verschiedene Reaktionen zeigten jedoch sofort, daß er ein Isomeres desselben von der obigen Formel darstellt.

Die Zersetzungspunkte des Körpers lagen bei verschiedenen Darstellungen zwischen 120° und 129°; die verschiedene Reinheit der erhaltenen Produkte beruht darauf, daß der Körper bei zu langem Erhitzen mit Soda weiter verändert wird, wobei Ammoniak auftritt. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit und der Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln war eine Reinigung durch Kristallisation nicht möglich; beim Lösen in Soda und nachherigem Ausfällen mit Essigsäure wird er weniger rein (Zers.P. 118°) zurückerhalten. Eine Stickstoffbestimmung einer nicht vollkommen reinen Substanz vom Zers.P. 122° ergab immerhin, daß der Körper die, der obigen Formel entsprechende Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$ besitzt.

0,1209 g Sbst.: 33,7 ccm N (17°, 724 mm).

$C_3H_3O_3N_3$ Ber. N 32,56 Gef. N 31,17

Orangerotes Pulver, das beim Erhitzen schwach verpufft; das reinste Präparat (zur Analyse nicht hinreichend) zersetzte sich bei 129° unter Bildung einer braunen Rauchwolke. In siedendem Wasser, Eisessig oder Ameisensäure löst es sich außerordentlich schwer und nicht ohne Zersetzung, in den meisten übrigen Lösungsmitteln ist es unlöslich. In Soda oder Ammoniak löst es sich mit roter Farbe, mit Silbernitrat entsteht ein rotes flockiges Silbersalz; mit Eisenchlorid zeigt es keine Reaktion, aus saurer Jodkaliumlösung scheidet es langsam Jod aus. Durch Natronlauge wird der Körper sofort entfärbt, wahrscheinlich unter Aufspaltung des Isoxazolonringes:



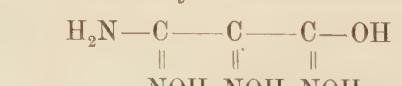
Mit Baryt entsteht in der Kälte das Bariumsalz des Isoxazolons, welches erst beim Erwärmen verändert wird; das Aufspaltungsprodukt wurde nicht isoliert; seine Reaktionen mit Eisenchlorid, Mercuronitrat und Kupferacetat decken sich vollkommen mit denen der Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure, in die es daher vielleicht unter Wasserabspaltung sofort übergeht.

Die Isocyanilsäure

entsteht neben der Metafulminursäure nur in untergeordneter Menge und wurde bei deren Darstellung aus Knallnatrium und Schwefelsäure genau nach den Angaben Scholviens[1] isoliert. Kleine harte etwas gelbliche Kristalle, die unter Zersetzung bei 160°[2] zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Sie gab die von Scholvien erwähnte charakteristische Reaktion beim Kochen mit Alkalilauge: unter Ammoniakentwicklung entsteht eine purpurrote Lösung, aus der sich mit Alkohol die färbende Substanz niederschlagen läßt. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung, mit Silbernitrat ein gelbliches Salz; aus der schwach gelben alkalischen Lösung wird sie durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure wieder kristallinisch gefällt (Schm.P. 160°). Auf diese Weise läßt sie sich wohl einfacher von der Metafulminursäure trennen, als nach dem von Scholvien angegebenen Verfahren. Die Bedingungen für ihre Entstehung aus der Metafulminursäure konnten nicht ermittelt werden.

Formylchloridoxim und Hydroxylamin.

Isonitroso-malonhydroxamsäure-amidoxim.



Formylchloridoxim wurde nach Nef aus Knallsilber dargestellt und zwar gelangten im allgemeinen 72 g in drei

[1] J. f. pr. Ch. 32. 476.

[2] Scholvien gibt merkwürdiger Weise nirgends einen Schmelzpunkt der Säure an.

Portionen zur Verarbeitung. Die mit Chlorcalcium gut getrockneten Aetherlösungen, welche je 13—14 g Formylchloridoxim enthielten, wurden in der gleichen Teilung mit 2 Molekülen Hydroxylamin umgesetzt. Zu jeder Portion ließ man unter guter Kühlung eine trockene, methylalkoholische Lösung von 10 g freiem Hydroxylamin (aus 21 g Chlorhydrat und 6,8 g Natrium in 180 ccm Methylalkohol) rasch zutropfen; dabei scheidet sich sogleich viel salzsaures Hydroxylamin ab und nach kurzer Zeit nimmt die Flüssigkeit eine intensiv gelbe Farbe an. Nach zwölfstündigem Stehen in Eis wird vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert, zweimal mit Alkohol-Aether gewaschen und die Lösung bei 20° im Vakuum eingedampft; der zähe Rückstand wird dann noch einige Tage im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknet.

Das rohe Amidoxim (ca. 12 g) enthält noch etwas salzsaures Hydroxylamin und bildet eine gelbliche, poröse Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht. Es ist spielend löslich in Wasser, sehr leicht in Methylalkohol, leicht in Aethylalkohol, Essigester, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Gasolin. Seine Lösung in Alkohol gibt bei Ausschluß von Wasser mit alkoholischer Salzsäure ein kristallisiertes Chlorhydrat und ebenso mit alkoholischem Ammoniak ein gelblich weißes, unbeständiges Salz, das an der Luft rasch zerfließt. Ein kristallisiertes Pikrat wurde weder in alkoholischer, noch in wäßriger Lösung erhalten. Die charakteristischen Reaktionen der Substanz mit Schwermetallsalzen finden sich alle bei ihrem schön kristallisierten, beständigen Chlorhydrat wieder, in das sie stets übergeführt wurde, da alle Versuche, sie durch Kristallisation zu reinigen, an ihrer großen Veränderlichkeit scheiterten.

Das rohe Amidoxim wird zu diesem Zweck in möglichst wenig wasserfreiem Methylalkohol in der Kälte gelöst, wobei die Hauptmenge der anorganischen Verunreinigungen (salzsaures Hydroxylamin und wenig Chlornatrium) zurückbleiben. Zur Bindung des mit in Lösung gegangenen Hydroxylaminchlorhydrats setzt man etwas Aceton zu und läßt dann die

berechnete Menge alkoholischer Salzsäure mit etwas Aether verdünnt unter starker Kühlung zufließen. Nach kurzem Reiben scheidet sich das Chlorhydrat in meist etwas gelblich gefärbten Kristallen aus, die sich langsam vermehren; durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Aether wird die Abscheidung beschleunigt.

Die so gewonnenen Präparate waren frei von salzsaurem Hydroxylamin — sie reduzierten Fehlingsche Lösung nicht mehr — und erwiesen sich als genügend rein für die weiteren Umsetzungen. Da sich das Chlorhydrat durch Kristallisation nicht reinigen ließ, wurde versucht, durch fraktionierte Füllung mit alkoholischer Salzsäure zu analysenreiner Substanz zu gelangen. Dabei wurden Fraktionen vom Zersetzungspunkt 148—149° erhalten, deren Analysen jedoch erkennen ließen, daß immer noch eine stickstoffärmere Verbindung, wenn auch in geringer Menge, beigemischt war.

0,1364 g Sbst.: 0,0948 g CO_2, 0,0448 g H_2O. — 0,1181 g Sbst.: 29,1 ccm N (17°, 720 mm). — 0,1330 g Sbst.: 33,2 ccm N (18°, 718 mm). — 0,1751 g Sbst.: 0,1282 g AgCl

$C_3H_6O_4N_4 \cdot HCl$. Ber. C 18,13, H 3,52, N 28,21, Cl 17,89.
Gef. C 18,95, H 3,67, N 27,40, 27,59, Cl 18,10.

Während sich das Chlorhydrat in trockenem Zustand monatelang unverändert hält, spaltet es in Lösung schon in der Kälte langsam salzsaures Hydroxylamin ab unter Bildung des unten beschriebenen Isoxazolons: die Lösungen färben sich dabei intensiv gelb und reduzieren Fehlingsche Lösung. Beim Erwärmen tritt diese Zerlegung außerordentlich viel schneller ein, so daß eine Reinigung des Chlorhydrats durch Kristallisation nicht möglich ist.

Erst nachdem die Konstitution der Base sicher erkannt und der Mechanismus ihrer Bildung durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche aufgeklärt war, gelang es, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf reine Metafulminursäure, nahezu reine Präparate zu erhalten. Die Reaktion zwischen Formylchloridoxim und Hydroxylamin besteht nämlich in erster Phase lediglich in einer Spaltung des Chlorids

in Chlorwasserstoff und Knallsäure, welch letztere sich zu Metafulminursäure polymerisiert, deren Bildung sich auch hier durch eine intensive Gelbfärbung zu erkennen gibt, die beim Stehen der Lösung allmählich schwächer wird. Die Metafulminursäure wird dann unter dem Einfluß des Hydroxylamins zur Cyan-isonitroso-acethydroxamsäure isomerisiert und diese addiert als Nitril ein Molekül Hydroxylamin unter Bildung des Amidoxims.[1]

Zu einer Lösung der Metafulminursäure in wenig Methylalkohol wurde unter Kühlung die berechnete Menge Hydroxylamin (1 Molekül) in demselben Lösungsmittel tropfenweise zugegeben. Die weitere Behandlung nach zwölfstündigem Stehen war die gleiche, wie bei der früheren Darstellung. Aus dem fast farblosen Rückstand wurde das Chlorhydrat in vollkommen weißen Kristallen erhalten, die sich erst bei 151—152° zersetzten.

0,1410 g Sbst.: 0,0950 g CO_2, 0,0431 g H_2O. — 0,1313 g Sbst.: 33,2 ccm N (16°, 709 mm) 0,1460 g Sbst.: 0,1076 g AgCl.

$C_3H_6O_4N_4 \cdot HCl$. Ber. C 18,13, H 3,52, N 28,21, Cl 17,89.
Gef. C 18,37, H 3,42, N 27,78, Cl 18,22.

Löslichkeit: Das Chlorhydrat löst sich spielend in Wasser, ziemlich leicht in Methylalkohol, sehr wenig in Aceton, Essigester und kaltem Eisessig, gar nicht in Aether, Chloroform und Gasolin.

Reaktionen: Eisenchlorid gibt eine intensiv blaurote Färbung, die erst durch viel Salzsäure zum Verschwinden gebracht wird; Ferrosulfat und Natriumacetat geben einen dunkelvioletten Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure mit tief schwarzroter Farbe löst; mit Kupferacetat entsteht ein rotbrauner Niederschlag, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, unlöslich in Ammoniak, mit Merkurinitrat und Natriumacetat ein gelbes, in Salpetersäure schwer lösliches Quecksilbersalz. Das Silbersalz erhält man, wenn man die mit überschüssigem Silbernitrat versetzte Lösung des Chlor-

[1] Siehe theoret. Teil S. 60.

hydrats vom Chlorsilber abfiltriert und vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert als weißen Niederschlag, der sich schwer in heißem Wasser, leicht in Ammoniak löst; die ammoniakalische Lösung wird langsam in der Kälte, sofort beim Kochen reduziert.

Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird schon in der Kälte allmählich Jod ausgeschieden (infolge Isoxazolonbildung vgl. unten); Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Bariumsalz des Amidoxims.

Aus der Lösung des rohen Amidoxims, wie auch des Chlorhydrats fällt auf Zusatz von Barytwasser ein schwach gelblich weißer, voluminöser Niederschlag aus. Seine Zusammensetzung entsprach nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz der Formel $C_3H_4O_4N_4Ba + {}^1/_2H_2O$. Das trockene Salz wird beim Reiben stark elektrisch, beim Erhitzen explodiert es unter schwachem Knall.

0,1145 g Sbst.: 0,0871 g $BaSO_4$. — 0,2428 g Sbst.: 0,1856 g $BaSO_4$.

$C_3H_4O_4N_4$ Ba. ${}^1/_2H_2O$. Ber. Ba 44,77 Gef. Ba 44,77; 44,99.

Mit Hilfe des Bariumsalzes läßt sich das Amidoxim am besten aus einem Gemenge mit salzsaurem Hydroxylamin abscheiden.

Beim Zerlegen des Salzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure wird eine Lösung mit allen Eigenschaften des Amidoxims erhalten, dagegen gelang es auch auf diese Weise nicht, dasselbe in reiner Form zu erhalten, da es sich in Lösung, wie schon erwähnt, außerordentlich leicht verändert und wenig Neigung zur Kristallisation zeigt.

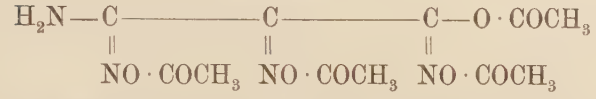
Acylierung.

Verschiedene Versuche, durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Amidoxims mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Soda oder Bicarbonat die Benzoylgruppe in das Molekül einzuführen, ergaben, daß dabei trotz stärkster Kühlung Hydroxylamin abgespalten wird. Als einziges Reaktionsprodukt wurde wiederholt Dibenzhydroxamsäure isoliert, welche durch

Vergleich mit einem auf anderem Weg erhaltenen Präparate sicher identifiziert wurde (sie kristallisierte aus Eisessig in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 158°; Schmp. der Mischprobe 156°).

Das Chlorhydrat des Amidoxims konnte mit Essigsäureanhydrid nicht in Reaktion gebracht werden, dagegen gelingt die Darstellung eines Acetylderivates leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das oben beschriebene Bariumsalz.

Tetraacetyl-isonitrosomalonhydroxamsäureamidoxim.



1,4 g Bariumsalz werden unter Kühlung mit ca. 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, noch einige Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Beim Zersetzen des überschüssigen Anhydrids mit Wasser scheidet sich der Acetylkörper als schweres, schneeweißes Pulver ab. Ausbeute: 0,8 g. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig zeigt es den Schmelzpunkt 177° (unter Zers.).

0,1402 g Sbst.: 0,2049 g CO_2, 0,0532 g H_2O. — 0,1301 g Sbst.: 19,6 ccm N (17°, 707 mm).

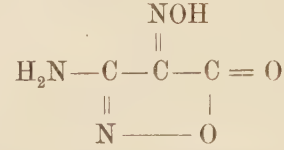
$C_{11}H_{14}O_8N_4$. Ber. C 40,00, H 4,24, N 16,97
Gef. C 39,86, H 4,24, N 16,45

Löslichkeit: der Körper löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, etwas mehr in der Hitze; in Aether ist er unlöslich, schwer löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Die Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, nach kurzem Kochen mit Soda tritt dieselbe jedoch wieder auf.

Die Oxydations- und Reduktionsversuche, welche mit dem Amidoxim zum Zwecke der Aufklärung seiner Konstitution unternommen wurden, ergaben kein bemerkenswertes Resultat. Bei allen Umsetzungen in saurer, wie in alkalischer Lösung tritt die schon mehrfach erwähnte Spaltung in Hydro-

xylamin und eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_3O_3N_3$ in den Vordergrund, so daß deren Untersuchung in erster Linie in Angriff genommen wurde.

Amido-isonitroso-isoxazolon.



Von den zahlreichen Bildungsweisen dieser Substanz aus dem Isonitroso-malon-hydroxamsäure-amidoxim seien nur die folgenden angeführt. Die Lösungen des Chlorhydrats in Alkohol oder Wasser färben sich schon in der Kälte allmählich orangerot; beim Verdunsten solcher Lösungen im Exsiccator hinterbleibt ein Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Isoxazolon. Rascher geht dieser Prozeß vor sich beim kurzen Erwärmen der konzentrierten, wäßrigen Lösung des Chlorhydrats auf dem Wasserbad: beim Erkalten kristallisiert die neue Verbindung aus. Dieselbe Spaltung erfährt auch das freie Amidoxim mit größter Leichtigkeit; beim Eindampfen seiner Lösungen in Wasser, Methylalkohol oder Essigester im Vakuum ließ sich in dem gelben Rückstand stets das entstandene Isoxazolon durch sein scharlachrotes, in verdünnter Salpetersäure schwer lösliches Silbersalz nachweisen. Auch in alkalischer Lösung, beim Erwärmen mit Soda oder Ammoniak entstehen die tief roten Lösungen der Salze des Isoxazolons, aus denen die Verbindung beim vorsichtigen Ansäuern auskristallisiert.

Auf Zusatz von Natriumnitrit zur stark gekühlten Lösung des Chlorhydrats scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung das Isoxazolon aus nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_4N_4 \cdot HCl + NO_2Na = C_3H_3O_3N_3 + NaCl + N_2O + 2\,H_2O$$

Am glattesten erfolgt die Zerlegung des Amidoxims beim Kochen seines Chlorhydrats mit Eisessig; diese Reaktion wurde daher zu seiner präparativen Gewinnung angewandt.

Das Chlorhydrat wird in Portionen von 0,5 g mit je 5 ccm Eisessig im Reagensglas kräftig gekocht, bis alles in Lösung

gegangen ist, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkel orangerot färbt. Nach dem Abkühlen läßt man noch eine Stunde in Eis stehen, saugt alsdann den Kristallbrei ab und entfernt den Eisessig vollständig durch Waschen mit Aether. Dem Rückstand wird mit wenig Eiswasser das salzsaure Hydroxylamin entzogen und der abfiltrierte, schön orangegelbe Körper auf Ton getrocknet. Aus 5 g Chlorhydrat wurden so gewöhnlich 3,5 g Isoxazolon erhalten, was nahezu der theoretischen Menge entspricht.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus heißem Wasser umkristallisiert; man erhält so orangegelbe, zugespitzte Nadeln, ohne Glanz, während die Substanz aus Eisessig in Blättchen kristallisiert. Beim Erhitzen am Spatel verpufft sie. Im Schmelzpunktröhrchen zersetzt sie sich plötzlich bei 159° unter Bildung einer braunen Rauchwolke.

0,1466 g Sbst.: 0,1491 g CO_2, 0,0383 g H_2O. — 0,1580 g Sbst.: 45,9 ccm N (19°, 726 mm).

$C_3H_3O_3N_3$. Ber. C 27,91, H 2,30, N 32,56.
Gef. C 27,74, H 2,92, N 32,35.

Die Löslichkeit des Isoxazolons in den meisten Lösungsmitteln ist außerordentlich gering, beim Kochen der Lösungen tritt stets partielle Zersetzung ein, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Gefrierpunkterniedrigung oder Siedepunkterhöhung nicht ausgeführt werden konnte.

In siedendem Wasser löst es sich ziemlich leicht, fast ebenso in heißem Eisessig; in der Kälte dagegen ist die Löslichkeit in beiden sehr gering (in Wasser von 0° weniger als 0,5%), noch geringer ist sie in Alkohol, Aether und Essigester, unmerklich in Gasolin, Phenol und Aethylenbromid.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach olivbraune Färbung; mit Kupferacetat entsteht ein schmutzig braungrüner Niederschlag, in verdünnter Salzsäure leicht löslich; auf Zusatz von Silbernitrat fällt aus der wäßrigen Lösung das prächtig scharlachrote Silbersalz aus; es bildet nach dem Trocknen ein braunrotes, scheinbar amorphes

Pulver, das beim Erhitzen explodiert, gegen Schlag oder Stoß aber unempfindlich ist.

0,1413 g Sbst.: 0,0860 g AgCl.

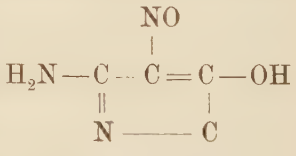
$C_3H_2O_3N_3Ag$. Ber. Ag. 45,76. Gef.Ag 45,81.

In schönen Kristallen erhält man das Silbersalz, wenn man das Chlorhydrat des oben beschriebenen Amidoxims vorsichtig mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und die vom Chlorsilber abfiltrierte Lösung einige Tage sich selbst überläßt.

Es löst sich leicht in Ammoniak, schwer in verdünnter Salpetersäure; beim Erwärmen damit wird Cyansilber gebildet, während die stark nach Blausäure riechende Lösung eine intensiv goldgelbe Farbe annimmt.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden durch das Isoxazolon weder in der Wärme, noch in der Kälte reduziert; Permanganatlösung wird langsam entfärbt. Aus saurer Jodkaliumlösung wird allmählich Jod in Freiheit gesetzt, die Liebermannsche Reaktion gibt der Körper nicht.

Dieses Verhalten gegen Jodwasserstoff scheint darauf hinzudeuten, daß das Isoxazolon auch in einer tautomeren Nebenform reagieren kann. Für die Annahme einer solchen Nitroso-enolform spricht auch die starke Lichtabsorption des Körpers und seiner Lösungen. Während nämlich die Isonitrosoisoxazolone im allgemeinen farblos sind und erst durch die Salzbildung, wohl infolge des Überganges:



Farbe erzeugen, zeigt das Amido-isonitrosoisoxazolon eine nur durch die Intensität von der seiner Salze verschiedene Farbe. Die wäßrige Lösung des Isoxazolons gibt vollkommen

dasselbe Absorptionsspektrum (ohne charakteristische Streifen oder Banden) wie eine Lösung seines Natriumsalzes von annähernd gleicher Konzentration.

Die orangerote, stark tingierende, wäßrige Lösung wird beim Erwärmen dunkler (wohl infolge der Vermehrung der farbigen Ionen) beim Abkühlen wieder heller.

Die Untersuchung der Reduktion des Isoxazolons wurde abgebrochen, nachdem inzwischen seine Konstitution von anderer Seite (vgl. theor. Teil) sichergestellt war. Sie führte je nach der Art des Reduktionsmittels zu verschiedenen Produkten, von denen aber noch keines in reinem Zustand isoliert war. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure wurde der Körper schon in der Kälte rasch entfärbt; bei der weiteren Verarbeitung wurde ein schön kristallisierendes, farbloses Chlorhydrat erhalten, welches mit Soda oder Natriumacetat eine charakteristische blaue Färbung lieferte.

Die große Beständigkeit des Isoxazolons gegen Säuren ist charakteristisch für dieses Ringsystem; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe; konzentrierte Salzsäure spaltet weder in der Kälte noch bei kurzem Kochen Hydroxylamin ab; mit verdünnter Salpetersäure wird, wie schon erwähnt, beim Erwärmen Blausäure abgespalten.

Das Verhalten gegen Alkalien ist verschieden, je nachdem man freie Aetzalkalien oder schwaches Alkali, wie Soda und Ammoniak, auf das Isoxazolon einwirken läßt. In letzterem Falle entstehen die orangeroten Lösungen seiner Salze, die auch beim Kochen nur langsam entfärbt werden. Bei Anwendung von Natronlauge oder Barytwasser in geringem Überschuß verschwindet dagegen die rote Farbe der Lösung in wenigen Augenblicken, indem sich unter Aufspaltung des Ringes die farblosen Salze des Isonitroso-malonsäure-amidoxims bilden.

Isonitroso-malonsäure-amidoxim

Das fein gepulverte Isoxazolon wird in Portionen von 1 g in wenig Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlung und kräftigem Umschütteln mit je 80 ccm gesättigter Barytlösung übergossen. Unter vorübergehender Rotfärbung der Flüssigkeit scheidet sich das Bariumsalz als gelblich weißer, voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird (2,2 g).

Die Analyse des Carbonat-haltigen Rohproduktes zeigt, daß das Salz ein Atom Barium enthält.

0,1422 g Sbst.: 0,1255 g $BaSO_4$

$C_3H_3O_4N_3Ba$. Ber. Ba 48,58 Gef. Ba 51,95

Es löst sich in Wasser, besonders in der Wärme, nicht unbedeutend; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es nur ganz schwach.

Zur Darstellung des freien Amidoxims löst man das Bariumsalz unter Kühlung in der nötigen Menge 50prozentiger Essigsäure, fällt alles Barium mit verdünnter Schwefelsäure aus und entfernt einen etwaigen Überschuß an letzterer durch vorsichtigen Zusatz von Baryt (bis Kongopapier nicht mehr gebläut wird). Die von beiden freie Lösung wird alsdann im Vakuum bei 35—40° eingedampft; der meist etwas rötlich gefärbte Rückstand wird mit wenig Alkohol verrieben und aus heißem Wasser, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert.

Einfacher, aber mit wesentlich schlechterer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn man das Isoxazolon mit der berechneten Menge Natronlauge aufspaltet; beim vorsichtigen Ansäuern der möglichst konzentrierten Lösung scheidet sich das Amidoxim bereits in kristallisierter Form aus.

Die durch Kristallisation aus Wasser gereinigte Substanz bildet sternförmig gruppierte, farblose Nädelchen vom Zersetzungspunkt 166°.

0,1955 g Sbst.: 0,1747 g CO_2, 0,0574 g H_2O. — 0,1045 g Sbst.: 26,9 ccm N (17°, 718 mm). — 0,1842 g Sbst.: 47,0 ccm N (21°, 722 mm).

$C_3H_5O_4N_3$. Ber. C 24,49, H 3,40, N 28,57.
Gef. C 24,37, H 3,28. N 28,55, 28,03.

In kaltem Wasser ist das Amidoxim bedeutend löslich, sehr leicht in heißem; in Pyridin löst es sich spielend, in Methylalkohol, Weingeist und Amylalkohol, ebenso wie in Aether und Eisessig fast gar nicht.

Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine nicht sehr starke rotbraune Färbung; mit Ferrosulfat und Natriumacetat dagegen entsteht eine äußerst intensive, purpurrote Farbe, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Auf Zusatz eines Körnchens Eisenfeile färbt sich die Lösung der Substanz allmählich violettrot.

Silbernitrat und wenig Ammoniak liefern ein farbloses, kristallisiertes Silbersalz, das sich mit mehr Ammoniak in ein gelbes, flockiges verwandelt; letzteres stellt wahrscheinlich ein sekundäres Salz vor; beide sind in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Die ammoniakalische Lösung scheidet langsam beim Stehen, in der Hitze sofort metallisches Silber aus. Das Kupfersalz ist braungrün, das Bleisalz gelb; beide scheiden sich aus der Lösung des Amidoxims auf Zusatz der Acetate dieser Metalle aus.

Curriculum vitae

Ich, Hermann Hess, wurde geboren am 10. Juli 1882 in München als Sohn des Bildhauers und späteren Professors an der technischen Hochschule Anton Hess. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule und absolvierte nach neunjährigem Studium im Juli 1901 das k. Maxgymnasium. Nach Beendigung meiner Dienstzeit als Einjährig-Freiwilliger begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, dem ich seither obliege. Im Februar 1906 bestand ich das Verbandsexamen.